الكتاب الأول	التطورات الرتـيبة
الوحدة 01	تطور كميات مادة المتفاعلات والنواتج خلال تحول كيميـائي في محلول مائي
حلـول تمـارين الكتاب المدرسي	*GUEZOURI Aek – Lycée Maraval - Oran*

الجزء الأول (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية)

التمرين 01

1 – يدلّ الصدأ على أن الحديد تفاعل مع ثنائي الأكسوجين.

2 – معـادلة التفاعل الكيميـائي : $4\,Fe + 3\,O_2 = 2\,Fe_2O_3$

3 – تفاعل بطيء .

التمرين 02

1 – الثنائيتان هما : I_2 / I^- و $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$

2 - المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$$

3 - معادلة الأكسدة – إرجـاع : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$

4 - قبل التكافؤ يزول لون ثنائي اليود كلما امتزج مع ثيوكبريتات الصوديوم (ثنائي اليود هو المتفاعل المحدّ) . ولما نصل للتكافؤ فأية قطرة إضافية منه تنزل للكأس يستقر لونها الأسمر .

التمرين 03

1 – يحدث التفاعل بين الثنائيتين *Ox/Rd* : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

2 - المعادلتان النصفيتـان :

$$2I^- = I_2 + 2\,e^-$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$$

3 - معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

4 – سبب ظهور اللون الأسمر هو تشكل ثنائي اليود I_2 .

التمرين 04

1 – الغاز الذي ينطلق هو غاز ثنائي الأكسجين O_2 . نكشف عنه مثلا بإشعال عود ثقاب ثم إطفائه وإدخـاله مباشرة في أنبوب التجربة فنلاحظ أن جمرته تزداد توهجا .

2 – نعلم أن شاردة البرمنغنات هي مؤكسد قوي ، إذن في هذه الحالة الماء الأوكسجيني يلعب دور مرجع .

الثنائتان هما : MnO_4^- / Mn^{2+} و O_2 / H_2O_2

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان همـا :

$$2 \times (\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}\ )$$

$$5 \times (\ H_2O_{2\,(aq)} = O_{2\,(g)} + 2\,e^- + 2\,H^+_{(aq)}\ )$$

معادلة الأكسدة – ارجـاع هي : $2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)}\ 5\,H_2O_2 = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$

التمرين 05

1 – الغاز المنطلق هو غـاز ثنائي الهيدروجين H_2 . نكشف عنه مثلا بتقريب عود ثقاب مشتعل من فوهة الأنبوب بعد سده لبعض الدقائق حتى تتجمع كمية معتبرة منه ، تحدث فرقعة ناتجة عن تفاعل ثنائي الهيدروجين مع ثنائي الأكسجين الموجود في الهواء .

2 - المرجع هو الصوديوم Na

المؤكسد هو المـاء

3 – الثنائيتان هما : Na^+ / Na و H_2 / H_2O

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$2 \times (Na = Na^+ + e^-)$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,OH^-$$

معادلة الأكسدة إرجـاع :

$$2\,Na_{(s)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} + H_{2\,(g)}$$

التمرين 06

1 – الثنائيتان هما : Cu^{2+} / Cu و Fe^{2+} / Fe

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)} \quad \text{إرجاع}$$

$$Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \quad \text{أكسدة}$$

معادلة الأكسدة – ارجـاع هي :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

2 – يدلّ زوال اللون الأزرق على أن كل شوارد النحاس الثنائية قد تحوّلت إلى ذرات نحاس (نلاحظ لون أحمر فوق برادة الحديد الفائضة وهو لون النحاس) . هذا التفاعل سريع ، لا يدوم إلا بعض الثواني .

3 – لكي نكشف عن الشوارد المتشكلة نرشّح ناتج التفاعل ونضيف للمحلول محلولا لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} , OH^-_{(aq)})$ فيتشكل راسب أخضر لهيدروكسيد الحديد الثنائي (معروف بلونه الخاص) $Fe(OH)_2$ ، دلالة على أن الشوارد الناتجة هي شوارد الحديد الثنائي (Fe^{2+}) .

التمرين 07

1 - الثنائتان هما : MnO_4^- / Mn^{2+} و O_2 / H_2O_2

2 - المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$2 \times (MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)})$$

$$5 \times (H_2O_{2\,(aq)} = O_{2\,(g)} + 2\,e^- + 2\,H^+_{(aq)})$$

معادلة الأكسدة – ارجـاع هي :

$$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)}\ 5\,H_2O_2 = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

3 – نحن بمثابة معايرة محلول الماء الأكسوجيني بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ، إذن المتفاعل المحدّ قبل التكافؤ هو برمنغنات البوتاسيوم .

قبل التكافؤ كلما تنزل كمية من برمنغنات البوتاسيوم يزول لونها لتفاعلها مع H_2O_2 (الشفاف) وظهور Mn^{2+} (الشفاف) . وعندما نبلغ التكافؤ ، أية قطرة زيادة من برمنغنات البوتاسيوم يستقر لونها لعدم وجود H_2O_2 لتتفاعل معه لأن هذا الأخير ينتهي عند التكافؤ .

(عندما تجيب لست مطالبا بكل هذا الشرح ، بل قلْ فقط : عندما نبلغ التكافؤ يستقر اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم) .

4 – جدول التقدم

معادلة التفاعل	$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+{}_{(aq)}\ 5\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$						
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)					
الحالة الابتدائية	0	$n\,(MnO_4^-)$	$n\,(H^+)$	$n\,(H_2O_2)$	0	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n\,(MnO_4^-) - 2\,x$	$n\,(H^+) - 6\,x$	$n\,(H_2O_2) - 5\,x$	$2\,x$	$5\,x$	زيادة
الحالة النهائية	x_E	$n\,(MnO_4^-) - 2\,x_E$	$n\,(H^+) - 6\,x_E$	$n\,(H_2O_2) - 5\,x_E$	$2\,x_E$	$5\,x_E$	زيادة

5 – عند التكافؤ يكون لدينا : $n\,(MnO_4^-) - 2\,x_E = 0 \quad (1)$

$n\,(H_2O_2) - 5\,x_E = 0 \quad (2)$

نستخرج عبارة x_E من العلاقة (1) ونعوّضها في (2) ، نجد : $n\,(H_2O_2) = \frac{5}{2}\,n\,(MnO_4^-)$ ، أي :

$C\,V = \frac{5}{2}\,C'\,V'_E$ ، حيث V'_E هو حجم برمنغنات البوتاسيوم المضاف عند التكافؤ .

6 –

نحسب التركيز المولي لمحلول الماء الأكسوجيني : $C = \frac{5}{2}\frac{C'\,V'_E}{V} = \frac{2,5 \times 0,13 \times 15,8}{25} = 0,20\,mol/L$

التمرين 08

1 - الثنائتان هما : $Mg^{2+}{}_{(aq)} / Mg_{(s)}$ و $H^+{}_{(aq)} / H_{2\,(g)}$.

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$Mg_{(s)} = Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^-$$

$$2\,H^+{}_{(aq)} + 2\,e^- = H_{2\,(g)}$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع : $Mg_{(s)} + 2\,H^+{}_{(q)} = Mg^{2+}{}_{(aq)} + H_{2\,(g)}$

2 – نحسب كميتي مادة H^+ و Mg الابتدائيتين : $n\,(H^+) = C_1\,V_1 = 1 \times 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2}\ mol$

$$n\,(Mg) = \frac{36,45 \times 10^{-3}}{24,3} = 1,5 \times 10^{-3}\,mol$$

المتفاعل المحد : ننشيء جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$Mg_{(s)} + 2\,H^+{}_{(q)} \rightarrow Mg^{2+}{}_{(aq)} + H_{2\,(g)}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الابتدائية	0	$1,5 \times 10^{-3}$	10^{-2}	0	0
الانتقالية	x	$1,5 \times 10^{-3} - x$	$10^{-2} - 2\,x$	x	x

من حل المعادلتين التاليتين نجد القيمة الصغرى لـ x هي الموافقة لكمية مادة المغنزيوم ، وبالتالي المغنزيوم هو المتفاعل المحد .

$1,5 \times 10^{-3} - x = 0$ ، $10^{-2} - 2\,x = 0$

القيمة الصغرى لـ x هي $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol ، وهي نفسها قيمة x_{max} .

من الجدول لدينا $n(H_2) = x_{max} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

من المعطيات لدينا بعد 15 mn كمية مادة ثنائي الهيدروجين هي : $n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_m} = \frac{31\times10^{-3}}{22{,}4} = 1{,}38\times10^{-3}\,mol$

وهذه القيمة أصغر من x_{max} ، إذن التفاعل لم ينتهي بعد 15 mn .

التمرين 09

التفاعل منمذج بالمعادلة : $2\,A + B \rightarrow C + D$ ، وهو من الشكل : $\alpha\,A + \beta\,B \rightarrow \gamma\,C + \delta\,D$

لدينا العلاقة بين سرعات اختفاء وظهور الأفراد الكيميائية A ، B ، C ، D هي $\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$.

في حالتنا هذه لدينا $\alpha = 2$ ، $\beta = \gamma = \delta = 1$

$\frac{v_A}{2} = \frac{v_C}{1}$ ، وبالتعويض : $v_C = \frac{0{,}2}{2} = 0{,}1\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$

التمرين 10

1 – يُعتبر التفاعل بطيئا (دقيقتان و 20 ثانية) .

2 – السرعة الحجمية المتوسطة : $v = -\frac{1}{V}\frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t}$ (1)

لدينا : $n(MnO_4^-) = C\,V = 0{,}01 \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-4}$ mol

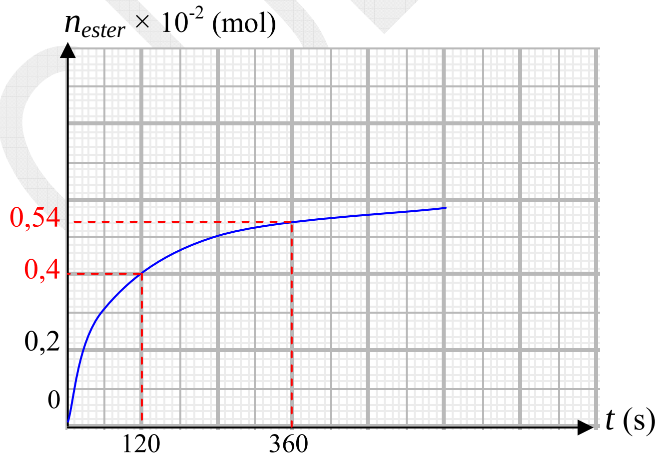
بالتعويض في (1) : $v = -\frac{1}{0{,}1}\frac{(0 - 5\times10^{-4})}{140} = 3{,}6\times10^{-5}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$

n_{ester} (mol)

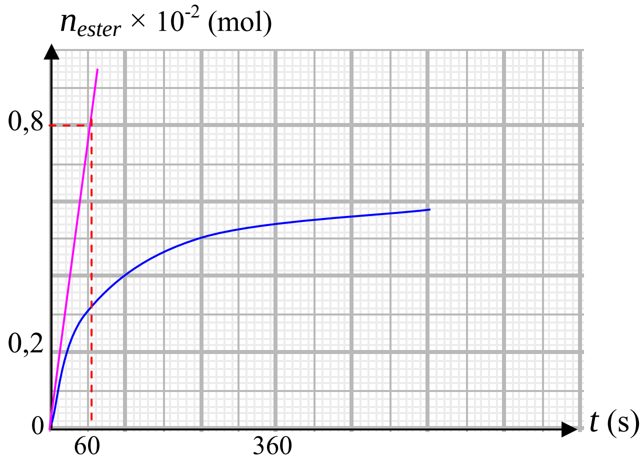
التمرين 11

1 – السرعة المتوسطة لتشكل الأستر $CH_3–COO–C_2H_5$ في المجال الزمني [120 , 360 s] هي :

$v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{(0{,}54 - 0{,}40)\times10^{-2}}{240} = 5{,}8\times10^{-6}\,mol.s^{-1}$ (الشكل – 1)



الشكل – 1



الشكل - 2

2 – السرعة عند اللحظة $t = 0$:

تمثل هذه السرعة ميل المماس للبيان $n_{Ester} = f(t)$ في المبدأ (الشكل – 2) ، $v = \frac{(0,8-0)\times 10^{-2}}{60-0} = 1,3\times 10^{-4} mol.s^{-1}$

3 – زمن نصف التفاعل : لدينا $x_f = 0,6\times 10^{-2}\ mol$ من البيان ، ومنه $\frac{x_f}{2} = 0,3\ \times 10^{-2} mol$. الزمن الموافق لهذه القيمة على البيان هو $t_{1/2} = 60\ s$.

التمرين 12

1 - خــاطئة (الصحيح : أكبر ما يمكن)

2 - خاطئة (الصحيح : تنتهي نحو الصفر)

3 - لكي نتأكد من صحة أو خطـأ النتيجة نحسب ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها $t = 40$ s ، ثم نقسّم النتيجة على حجم المزيج $V = V_1 + V_2 = 0,4$ L

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} \qquad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{7,5\times 10^{-3}}{64} = 1,17\times 10^{-4} mol.mn^{-1}$$

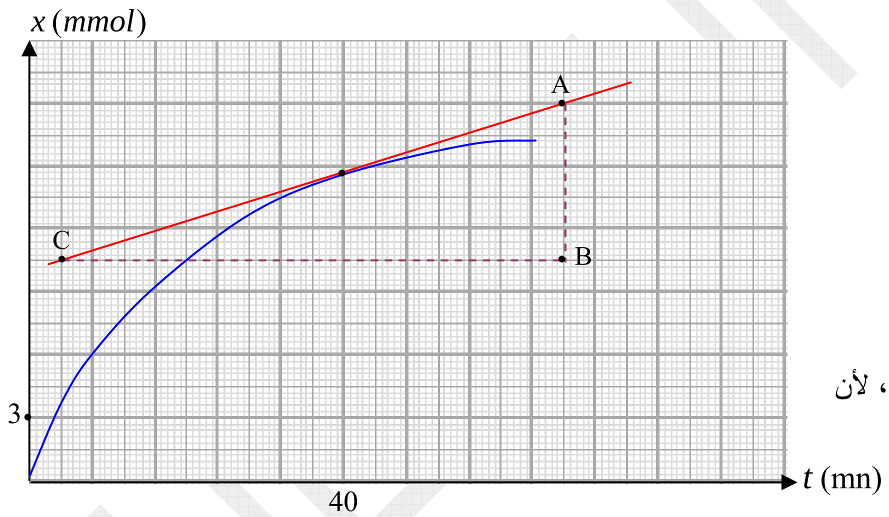
بالتعويض في (1) :

$$v = \frac{1}{0,4}\times 1,17\times 10^{-4}$$

$$v = 2,92\times 10^{-4} mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

يُعتبر الاقتراح صحيح .

(تتعلق النتيجة بالدقة في رسم المماس)



ملاحظة :

لا يمكن لكل التلاميذ أن يجدوا نفس قيمة الميل ، لأن هذا راجع لدقة الرسم ، ولهذا في تصحيح امتحان البكالوريا في هذه الحالة يُعطى مجال لقيم الميل (مثلا من 5,5 إلى 5,8) . كل هذه القيم تعتبر صحيحة .

يتبع ... الجزء الثاني من التمارين من 14 إلى 29

الكتاب الأول	التطورات الـرتــيبة
الوحدة 01	تطور كميات مادة المتفاعلات والنواتج خلال تحول كيميائي في محلول مائي
حلــول تمــارين الكتاب المدرسي	GUEZOURI Aek – Lycée Maraval - Oran

الجزء الثاني (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية)

التمرين 13

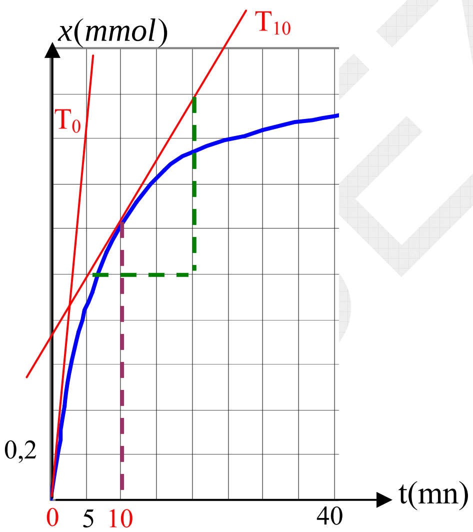
1 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$H_2O_{2\,(aq)} \;+\; 2\,H^+_{(aq)} \;+\; 2\,I^-_{(aq)} \;=\; I_{2\,(aq)} \;+\; 2\,H_2O_{(l)}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\,(H_2O_2)$	$n\,(H^+)$	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n\,(H_2O_2) - x$	$n\,(H^+) - 2\,x$	x	زيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n\,(H_2O_2) - x_{max}$	$n\,(H^+) - 2\,x_{max}$	x_{max}	زيادة

2 – من الجدول لدينا : $n(I_2) = x$ ، ومن جهة أخرى لدينا $n(I_2) = [I_2]\,V$ ، ومنه $x = 0{,}2\,[I_2]$

بواسطة هذه العلاقة الأخيرة نحسب قيم التقدم باستعمال التراكيز المولية لثنائي اليود المسجلة على الجدول .

t (mn)	0	1	2	4	6	8	12	16	20	30	40	60	120
x (mmol)	0	0,22	0,42	0,74	0,920	1,10	1,32	1,46	1,54	1,64	1,70	1,74	1,74



البيان $x = f\,(t)$: انظر للشكل .

3 - أ) السرعة الحجمية للتفاعل هي سرعة التفاعل من أجل حجم المزيج المتفاعل .

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$$

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$:

نحسب ميل المماس T_0 ونقسم النتيجة على حجم المزيج V .

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{1{,}6\times10^{-3}}{5} = 3{,}2\times10^{-4}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_0 = \frac{1}{0{,}2}\times3{,}2\times10^{-4} = 1{,}6\times10^{-3}\,mol.\,L^{-1}.mn^{-1}$$

عند $t = 10$ mn :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{10} = \frac{0{,}8\times10^{-3}}{15} = 5{,}3\times10^{-5}\,mol.mn^{-1}$$

$$v_{10} = \frac{1}{0{,}2}\times5{,}3\times10^{-5} = 2{,}6\times10^{-4}\,mol.\,L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) نلاحظ في الجدول أن التركيز المولي لثنائي اليود يصبح ثابتا ابتداء من $t = 60$ s ، وبالتالي x كذلك .

لو رسمنا المماس للبيان $x = f(t)$ لكان أفقيا ، أي ميله معدوم ، ومنه $v_{100} = 0$.

جـ) نلاحظ أن سرعة التفاعل تتناقص خلال الزمن ، والسبب هو تناقص تراكيز المتفاعلات .

التمرين 14

1 – الثنائيتان هما : $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$ و $CO_{2\,(aq)} / H_2C_2O_{4\,(aq)}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$2 \times (\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}\ )$$

$$5 \times (H_2C_2O_{4\,(aq)} = 2\,CO_{2\,(aq)} + 2\,H^+{}_{(aq)} + 2\,e^-)$$

معادلة الأكسدة – ارجــاع :

$$2\,MnO_{4\,(aq)} + 5\,H_2C_2O_{4\,(aq)} + 6\,H^+{}_{(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10\,CO_{2\,(aq)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

2 – كمية مادة شاردة البرمنغنات : $n\,(MnO_4^-) = C_1\,V_1 = 10^{-3} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-5}$ mol

كمية مادة شاردة حمض الأكساليك : $n\,(H_2C_2O_4) = C_2\,V_2 = 10^{-1} \times 0{,}05 = 5 \times 10^{-3}$ mol

3 – نحسب كمية مادة حمض الأكساليك التي تكفي لتفاعل كل كمية مادة البرمنغنات المعطاة :

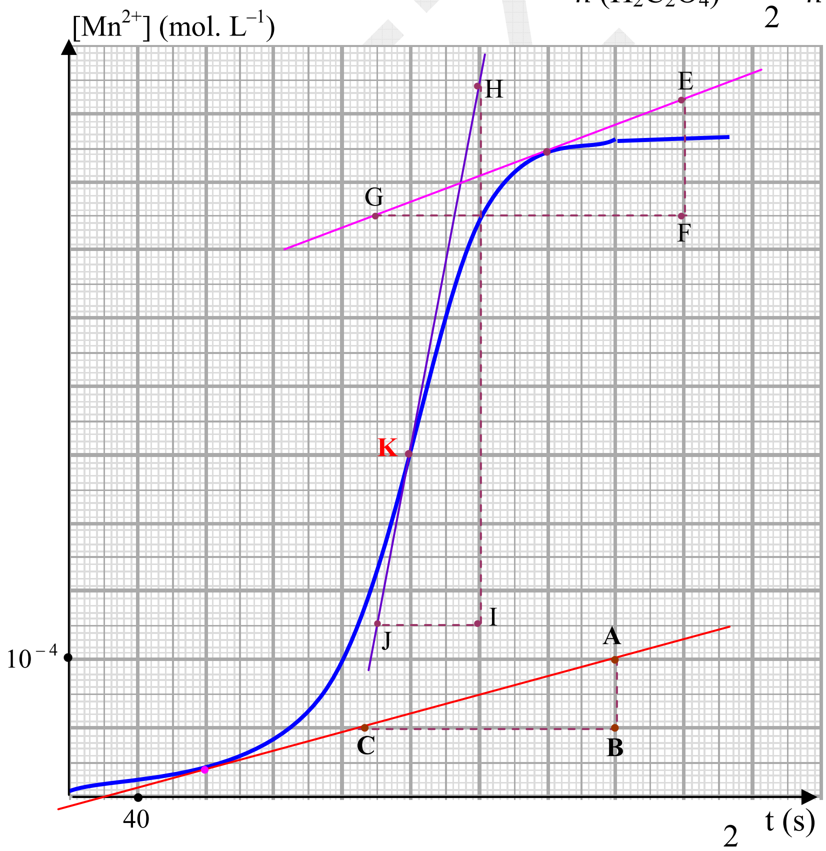
	$2\,MnO_{4\,(aq)}$ +	$5\,H_2C_2O_{4\,(aq)}$ +	$6\,H^+{}_{(aq)}$ =	$2\,Mn^{2+}{}_{(aq)}$ + $10\,CO_{2\,(aq)}$ + $8\,H_2O_{(l)}$
t = 0	$n\,(MnO_4^-)$	$n\,(H_2C_2O_4)$		
نهاية التفاعل	$n\,(MnO_4^-) - 2\,x_{max}$	$n\,(H_2C_2O_4) - 5\,x_{max}$		

عند نهاية التفاعل يكون لدينا : $n\,(MnO_4^-) - 2\,x_{max} = 0$ (1)

$n\,(H_2C_2O_4) - 5\,x_{max} = 0$ (2)

باستخراج عبارة x_{max} من (1) وتعويضها في (2) ، نجد :

$$n\,(H_2C_2O_4) = \frac{5}{2}\,n\,(MnO_4^-) = 2{,}5 \times 5 \times 10^{-5} = 12{,}5 \times 10^{-5}\,\text{mol}$$ ،



ونحن لدينا كمية أكبر من هذه $(5 \times 10^{-3}$ mol)

إذن ، نعم الكمية كافية لزوال لون برمنغنات البوتاسيوم .

4 - نحسب ميل كل مماس للبيان ، والذي يمثل السرعة الحجمية لتشكل شوارد المنغنيز :

في اللحظة $t_1 = 80$ s :

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{AB}{CD} = \frac{0{,}5 \times 10^{-4}}{40 \times 3{,}7} = 3{,}38 \times 10^{-7}$$

$$v_1 = 3{,}38 \times 10^{-7}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

في اللحظة $t_2 = 200$ s :

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = \frac{HI}{JI} = \frac{3{,}75 \times 10^{-4}}{60} = 6{,}25 \times 10^{-6}$$

$$v_2 = 6{,}25 \times 10^{-6}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

في اللحظة $t_3 = 280\ s$:

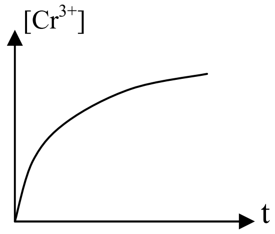
$$\frac{d\left[Mn^{2+}\right]}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{0,85\times10^{-4}}{40\times4,5} = 4,72\times10^{-7}$$

$$v_3 = 4,72\times10^{-6}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

الاستنتاج : نلاحظ أن سرعة تشكل شاردة المنغنيز تزداد ابتداء من اللحظة $t = 0$ ، ثم تمر بقيمة عظمى ثم تتناقص بعد ذلك .

تمر بالقيمة العظمى في نقطة انعطاف البيان (K) ، وهذه القيمة هي v_2 .

ملاحظة : لو استعملنا بدل برمنغنات البوتاسيوم مثلا ثنائي كرومات البوتاسيوم ومثلنا البيان $[Cr^{3+}] = f\,(t)$ لوجدنا بيانا بالشكل التالي



إذن ما هو السبب ؟

لمعرفة السبب نجري التجربة التالية : نكوّن مزيجين متماثلين في التراكيز المولية وفي الحجوم من برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ونضيف لأحدهما فقط بعض المليمترات المكعبة من محلول كلور المنغنيز $(Mn^{2+}{}_{(aq)} , 2\,Cl^{-}{}_{(aq)})$. نلاحظ أن المزيج الذي أضفنا له كلور المنغنيز يكون فيه التفاعل أسرع ، معنى هذا أن شوارد المنغنيز محفّز لهذا التفاعل .

إذن ماذا يحدث لما نمزج برمنغنات البوتاسيوم وحمض الأكساليك ؟

تسمى هذه الظاهرة **التحفيز الذاتي** ، أي أن أحد نواتج التفاعل يلعب دور المحفز كذلك ، وفي مثالنا هذا شوارد المنغنيز تلعب هذا الدور .

في بداية التفاعل يكون التركيز المولي لشوارد المنغنيز ضعيفا ، لهذا تكون سرعة تشكل المنغنيز ضعيفة (120 ثانية الأولى) .

عندما يتزايد التركيز المولي لشوارد المنغنيز في المزيج يزداد التحفيز ، وبالتالي تزداد سرعة تشكل المنغنيز وتمر بقيمة عظمى ، وذلك عند اللحظة 200 s .

بعد اللحظة 240 s تتناقص السرعة رغم إزدياد التركيز المولي لشوارد المنغنيز ، لأن التراكيز المولية للمتفاعلات أصبحت ضعيفة و هذا يؤثر على سرعة تشكل المنغنيز سلبا .

التمرين 15

1 – معادلة تفاعل المعايرة :

الثنائيتان هما : I_2 / I^- و $S_4O_6^{\,2-} / S_2O_3^{\,2-}$

المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما :

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O_3^{\,2-} = S_4O_6^{\,2-} + 2\,e^-$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{\,2-} = S_4O_6^{\,2-} + 2\,I^-$$

2 -

	I_2	+	$2\,S_2O_3^{\,2-}$	→	$S_4O_6^{\,2-}$	+	$2\,I^-$
$t = 0$	$n\,(I_2)$		$n\,(S_2O_3^{\,2-})$		0		0
التكافؤ	$n\,(I_2) - x_E$		$n\,(S_2O_3^{\,2-}) - 2\,x_E$		x_E		$2\,x_E$

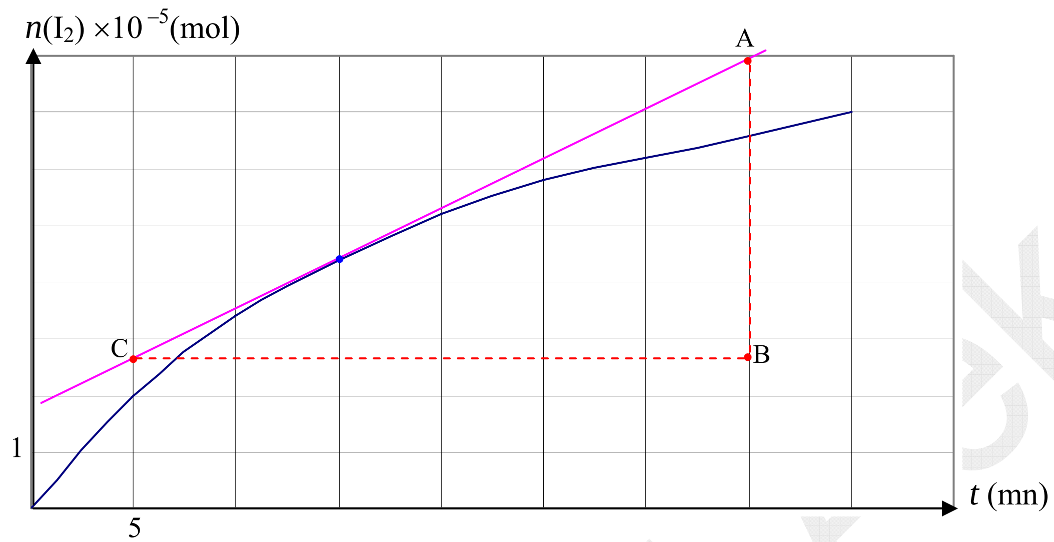
عند التكافؤ يكون لدينا :

$$n\,(S_2O_3^{\,2-}) - 2\,x_E = 0 \qquad (1)$$

$$n\,(I_2) - x_E = 0 \qquad (2)$$

بحذف x_E بين العلاقتين (1) و (2) نجد : $n\,(I_2) = 0,5\, n\,(S_2O_3^{2-})$ ، وبالتالي : $n\,(I_2) = 0,5\, C'\, V'$

3 – **الرسم البيـاني** $n\,(I_2) = f\,(t)$



4 - أ) **السرعة الحجمية المتوسطة لتشكل ثنائي اليود بين** $t_1 = 10$ mn و $t_2 = 20$ mn :

في اللحظة t_1 تشكل $3,4 \times 10^{-5}$ mol من ثنائي اليود في حجم قدره 10 mL . أما في المزيج الابتدائي 100 mL تشكلت القيمة $n_1 = 3,4 \times 10^{-5} \times 10 = 3,4 \times 10^{-4}$ mol

في اللحظة t_2 تشكل $5,2 \times 10^{-5}$ mol من ثنائي اليود في حجم قدره 10 mL . أما في المزيج الابتدائي 100 mL تشكلت القيمة $n_2 = 5,2 \times 10^{-5} \times 10 = 5,2 \times 10^{-4}$ mol (لا تنس أن إضافة الماء لا يغيّر عدد المولات) – أضفنا الماء من أجل السّقي فقط .

$$v_m = \frac{1}{V}\frac{(n_2 - n_1)}{\Delta t} = \frac{1}{0,1}\frac{(5,2-3,4)\times 10^{-4}}{10} = 1,8\times 10^{-4}\, mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

ب) **السرعة الحجمية اللحظية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة** $t = 15$ mn :

$$\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{5,3\times 10^{-4}}{6\times 5} = 1,76\times 10^{-5}$$

$$v_{15} = \frac{1}{V}\frac{d\,n(I_2)}{dt} = \frac{1}{0,1}\times 1,76\times 10^{-5} = 1,76\times 10^{-4}\, mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

5 - أ) يحدث التفاعل بين الثنائيتين : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

المعادلتان النصفيتـان :

$$2I^- = I_2 + 2\,e^-$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

ب)

	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	+ $2\,I^-_{(aq)}$	=	$I_{2(aq)}$	+ $2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
t = 0	$n_0\,(S_2O_8^{2-})$	$n_0\,(I^-)$		0	0
t	$n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x$	$n_0\,(I^-) - 2\,x$		x	$2\,x$

لدينا في اللحظة t كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في المزيج هي : $n(S_2O_8^{2-}) = n_0(S_2O_8^{2-}) - x$

نشتق طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن :

$\frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt} = \frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \frac{dx}{dt}$ ، ولدينا $\frac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt}$ عبارة عن ثابت ، إذن مشتقه بالنسبة لأي متغير معدوم .

وبالتالي : $\frac{d\,n(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ ، ومنه سرعة اختفاء $S_2O_8^{2-}$ هي سرعة التفاعل بالقيمة المطلقة .

جـ) نلاحظ في السؤال (ب) أن $x = n(I_2)$ ، إذن البيان $n(I_2) = f(t)$ هو نفس البيان $x = f(t)$.

سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 15\ mn$ هي ميل المماس للبيان في النقطة التي فاصلتها $15\ mn$.

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d\ n(I_2)}{dt} = 1,76\times10^{-5}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

التمرين 16

1 – الثنائيتان همـا : Zn^{2+}/Zn و H^+/H_2

المعادلتان النصفيتان : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

$2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2\,(g)}$

معادلة الأكسدة – ارجـاع : $Zn_{(s)} + 2H^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2\,(g)}$

2 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$Zn_{(s)}$ +		$2H^+_{(q)}$ →	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2\,(g)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الابتدائية	0	$n(Zn)$	$n(H^+)$	0	0
الانتقالية	x	$n(Zn) - x$	$n(H^+) - 2x$	x	x
النهائية	x_{max}	$n(Zn) - x_{max}$	$n(H^+) - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}

تعيين المتفاعل المحدّ :

$$n(Zn) = \frac{m}{M} = \frac{2,3}{65,4} = 3,5\times10^{-2}\,mol$$

$$n(H^+) = C_A V = 0,2\times0,1 = 2,0\times10^{-2}\,mol$$

القيمة الأصغر لـ x في حل المعادلتين التاليتين توافق المتفاعل المحدّ :

$$3,5\times10^{-2} - x = 0 \Rightarrow x = 3,5\times10^{-2}\,mol$$

$$2,0\times10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1,0\times10^{-2}\,mol$$

إذن المتفاعل المحدّ هو حمض كلور الهيدروجين (لا تنس أن $n(H^+) = n(Cl^-) = n(HCl)$) .

من الجدول لدينا $n(Zn^{2+}) = x$ ، وبالتالي $[Zn^{2+}]\,V = x$ ، العلاقة المطلوبة هي : $x = 0,1\,[Zn^{2+}]$

3 – زمن نصف التفاعل هو المدّة اللازمة لبلوغ التفاعل نصف تقدّمه النهائي .

إذا كان هذا التفاعل تــاما يكون هذا الزمن لازما لاستهلاك نصف كمية مادة المتفاعل المحدّ .

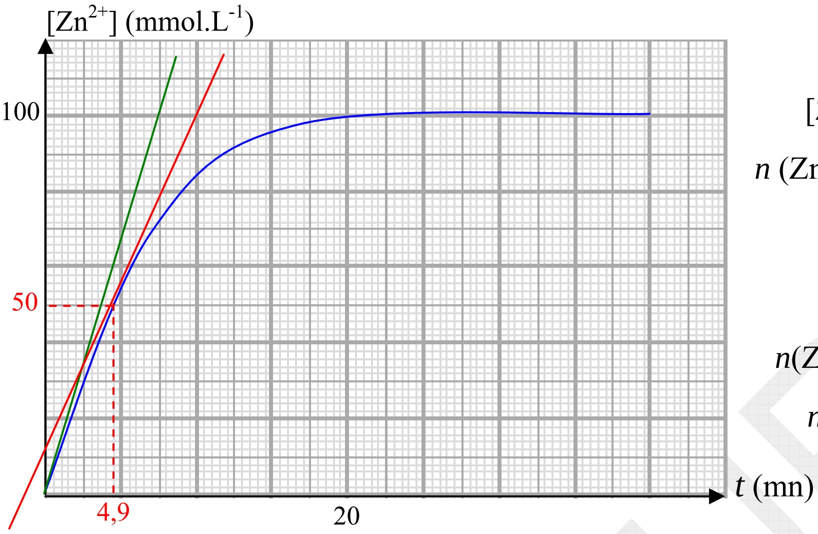
لدينا $x_{max} = 0,1\ [Zn^{2+}]_{max}$ ، ومن البيان لدينا $[Zn^{2+}]_{max} = 0,1\ mol/L$ ، ومنه $x_{max} = 1,0\times10^{-2}\ mol$.

$\frac{x_{max}}{2} = 5,00\times10^{-3}\ mol$. هذه القيمة توافق على البيان $\frac{0,5x_{max}}{V} = \frac{5\times10^{-3}}{0,1} = 50\times10^{-3} = 50\ mmol/L$

فاصلة هذه القيمة للتركيز المولي توافق حوالي $t = 4,9\ mn$ ، أي $t_{1/2} = 4,5\ mn$ (الشكل – 1)

ملاحظة :

كان من الممكن تقسيم التركيز المولي لـ Zn^{2+} على 2 واستنتاج زمن نصف التفاعل مباشرة ، لكني فصلت ذلك لهدف منهجي .



الشكل - 1

4 – **تركيب الوسط التفاعلي عند** $t_{1/2} = 4,9\ mn$:

لدينا عند هذه اللحظة : $[Zn^{2+}] = 50 \times 10^{-3}\ mol/L$

ومنه $n(Zn^{2+}) = 50 \times 10^{-3} \times 0,1 = 5,00 \times 10^{-3}\ mol$

ولدينا من الجدول : $n(Zn^{2+}) = x$ ، ومنه :

$x = 5\times10^{-3}\ mol$ ، وبالتالي :

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} = 3,00 \times 10^{-3}\ mol$

$n(H^+) = 2 \times 10^{-2} - 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2}\ mol$

تركيب الوسط التفاعلي عند $t = t_f$:

لدينا من البيان $[Zn^{2+}] = 0,1\ mol/L$. نحسب عدد مولات هذه الشاردة في حجم المزيج 100 mL .

$n(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}]\ V = 0,1 \times 0,1 = 10^{-2}\ mol$ ، ومنه $x = 10^{-2}\ mol/L$ ، إذن :

$n(Zn) = 3,5 \times 10^{-2} - 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2}\ mol$

$n(H^+) = 2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2} = 0$

5 - حتى يكون الرسم واضحا فصلنا كل جزء لوحده .

في اللحظة $t = 0$:

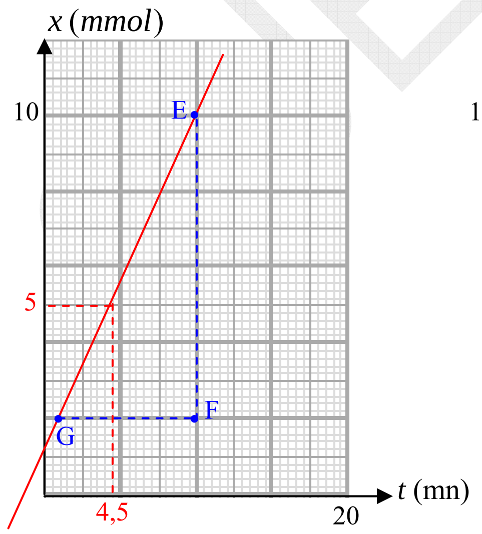
$$\frac{dx}{dt} = \frac{AB}{CB} = \frac{9\times10^{-3}}{7,5} = 1,2\times10^{-3}$$

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1,2\times10^{-3}}{0,1} = 1,2\times10^{-2}\ mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

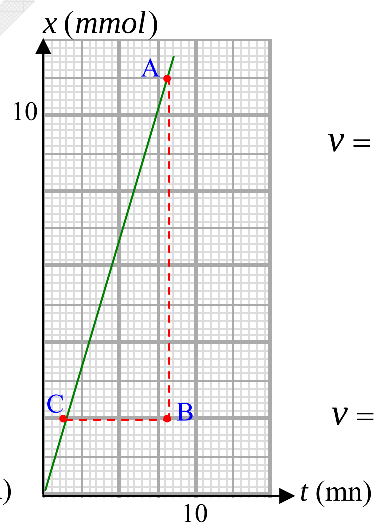
في اللحظة $t_{1/2}$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{EF}{GF} = \frac{8\times10^{-3}}{9} = 8,9\times10^{-4}$$

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{8,9\times10^{-4}}{0,1} = 8,9\times10^{-3}\ mol.L^{-1}.mn^{-1}$$



الشكل - 3



الشكل - 2

الكتاب الأول — التطورات الرتيبة

الوحدة 01 — تطور كميات مادة المتفاعلات والنواتج خلال تحول كيميائي في محلول مائي

حلـول تمــارين الكتاب المدرسي — *GUEZOURI Aek – Lycée Maraval - Oran*

الجزء الثالث (حسب الطبعة الجديدة للكتاب المدرسي المعتمدة من طرف المعهد الوطني للبحث في التربية)

التمرين 17

1 – جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$C_{12}H_{22}O_{11\,(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$C_6H_{12}O_{6\,(aq)}$ +	$C_6H_{12}O_{6\,(aq)}$	
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	n_0	بزيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_0 - x$	بزيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{max}$	بزيادة	x_{max}	x_{max}

2 - سرعة التفاعل مفهوم يتجانس مع كميّة مادة مقسومة على زمن . تتناسب سرعة التفاعل في كل لحظة مع مشتق التقدّم بالنسبة للزمن ، وهو ميل المماس في اللحظة t .

المطلوب هنا أن نبيّن أن السرعة الحجمية للتفاعل هي $\frac{dy}{dt}$.

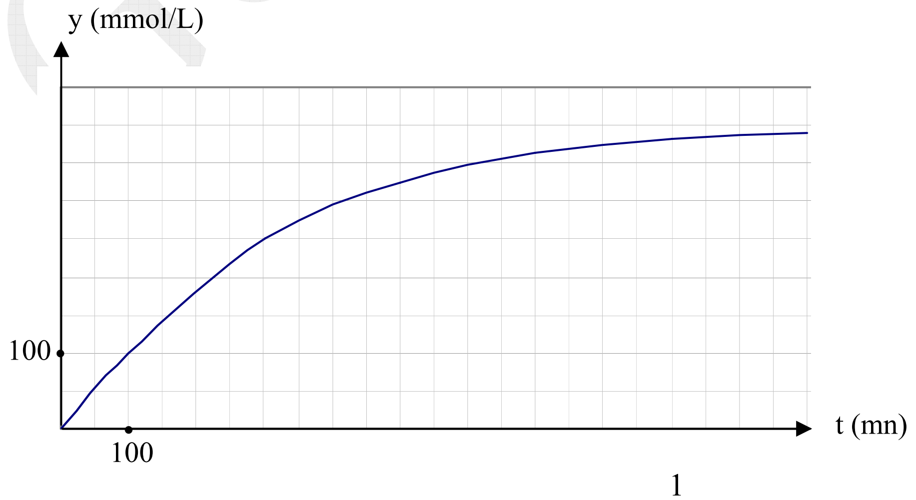
لدينا $[S_i]=\frac{n_0}{V}$ و $[S]=\frac{n_0-x}{V}$ ، ولدينا كذلك $y = [S_i] - [S]$ ، و منه :

$$\frac{dy}{dt}=\frac{d\left([S_i]-[S]\right)}{dt}=\frac{d[S_i]}{dt}-\frac{d[S]}{dt}=\frac{1}{V}\frac{dn_0}{dt}-\frac{1}{V}\frac{dn_0}{dt}+\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}=\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$$

الكمية $y=[S_i]-[S]$ هي التركيز المولي للساكاروز في اللحظة t ، حيث : $y=\frac{n_0}{V}-\frac{n_0-x}{V}=\frac{x}{V}$.

3 – الجدول :

t (mn)	0	100	300	500	700	900	1100
y (mmol/L)	0	100	250	325	363	381	390



4 -

لدينا $y=\frac{x}{V}$ ، أي $x(t)=V\,y(t)$

ازدياد $y(t)$ يؤدّي إلى ازدياد $x(t)$

نلاحظ أنه كلما يزداد تقدم التفاعل تتناقص السرعة الحجمية للتفاعل .

التمرين 18

معادلة التفاعل : $5Br^{-} + BrO_3^{-} + 6\,H^{+} = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$

للمزيد : الثنائيتان هما : BrO_3^{-} / Br_2 و Br_2 / Br^{-}

المعادلتان النصفيتان: $2\,BrO_3^{-}{}_{(aq)} + 12\,H^{+}{}_{(aq)} + 10\,e^{-} = Br_{2\,(aq)} + 6\,H_2O_{(l)}$

$2\,Br^{-}{}_{(aq)} = Br_{2\,(aq)} + 2\,e^{-}$

1 - جدول التقدّم

معادلة التفاعل	$5\,Br^{-}{}_{(aq)}$ +	$BrO_3^{-}{}_{(aq)}$ +	$6\,H^{+}$ =	$3\,Br_{2\,(aq)}$ +	$3\,H_2O_{(l)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)				
الحالة الابتدائية	0	$n_0(Br^{-})$	$n_0(BrO_3^{-})$	$n_0(H^{+})$	0	زيادة
الحالة الانتقالية	x	$n_0(Br^{-}) - 5x$	$n_0(BrO_3^{-}) - x$	$n_0(H^{+}) - 6x$	$3x$	زيادة
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0(Br^{-}) - 5\,x_{max}$	$n_0(BrO_3^{-}) - x_{max}$	$n_0(H^{+}) - 6\,x_{max}$	$3\,x_{max}$	زيادة

حصيلة المادة معناه التركيب المولي للمزيج (كمية المادة لكل متفاعل ولكل ناتج)

عند اللحظة $t = 0$

الفرد الكيميائي	Br^{-}	BrO_3^{-}	H^{+}	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	12	2	12	0	زيادة

عند اللحظة $t = t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل)

نبحث أولا عن المتفاعل المحدّ ، بحيث نعدم عدد مولات كل متفاعل ونأخذ أصغر قيمة لـ x .

$n_0(Br^{-}) - 5x = 0 \Rightarrow x = 2{,}4\,mol$

$n_0(BrO_3^{-}) - x = 0 \Rightarrow x = 2\,mol$

$n_0(H^{+}) - 6x = 0 \Rightarrow x = 2\,mol$

المتفاعلان المحدّان هما : BrO_3^{-} و H^{+} ، ومنه $x_{max} = 2\,mol$

عند زمن نصف التفاعل تكون لدينا نصف قيمة x_{max} ، أي : $\frac{x_{max}}{2} = 1\,mol$ ، وبالتالي يكون التركيب المولي للمزيج :

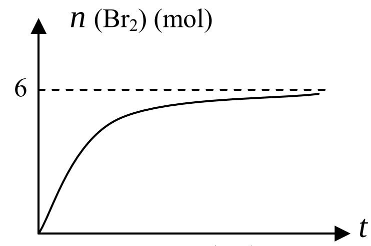
الفرد الكيميائي	Br^{-}	BrO_3^{-}	H^{+}	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	$12 - 5 = 7$	$2 - 1 = 1$	$12 - 6 = 6$	$3 \times 1 = 3$	زيادة

$t \to \infty$

عند نهاية التفاعل يكون $x = x_{max}$ ، ويكون حينئذ التركيب المولي للمزيج :

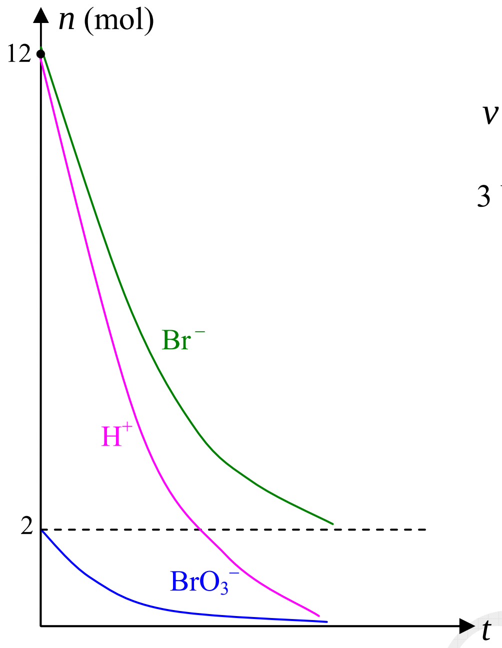
الفرد الكيميائي	Br^{-}	BrO_3^{-}	H^{+}	Br_2	H_2O
كمية المادة (mol)	$12 - 10 = 2$	0	0	$3 \times 2 = 6$	زيادة

2 - أ) عند اللحظة t يكون $n(Br_2) = 3x$ ، وعندما ينتهي t نحو ∞ يكون $x = x_{max}$ ، وبالتالي يكون السلم في الشكل - 1 :



الشكل - 1

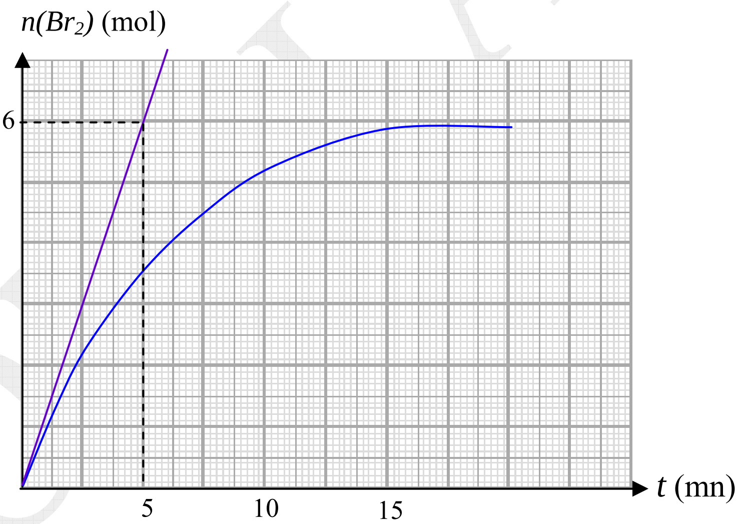
ب) تمثيل $g(t)$ ، $h(t)$ ، $k(t)$ (الشكل – 2)



الشكل – 2 (تقريبي)

جـ) لدينا سرعة التفاعل $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\frac{n(Br_2)}{3}}{dt} = \frac{1}{3V}\frac{d\,n(Br_2)}{dt}$

إذن لحساب سرعة التفاعل ، نحسب ميل البيان $n(Br_2) = f(t)$ ونقسمه على 3 V



ميل المماس عند اللحظة $t = 0$ هو : $\frac{6}{5} = 1{,}2$ ، ومنه السرعة هي : $v = \frac{1{,}2}{0{,}3} = 4\ mol.L^{-1}mn^{-1}$

التمرين 19

1- النواتج هي : شوارد المغنيزيوم (Mg^{2+}) وثنائي الهيدروجين (H_2)

2 –

كمية مـادة حمض كلور الهيدروجين : $n\,(HCl) = n\,(H^+) = C\,V' = 0{,}1 \times 0{,}2 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol

كمية مـادة المغنيزيوم : $n(Mg) = \frac{m}{M} = \frac{9 \times 10^{-2}}{24{,}3} = 3{,}7 \times 10^{-3}\ mol$

3 – المتفاعل المحد :

المعادلة	$Mg_{(S)}$ +	$2H^+_{(aq)}$ =	$Mg^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2\,(g)}$
t = 0	$3{,}7 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	0	0
t	$3{,}7 \times 10^{-3} - x$	$2{,}0 \times 10^{-2} - 2x$	x	x

نعدم عدد مولات كل متفاعل في اللحظة t ونحسب قيمة x في كل معادلة .

$$3,7\times10^{-3}-x \;=0 \quad\Rightarrow\quad x=3,7\times10^{-3}\,mol$$

$$2,0\times10^{-2}-2x \;=0 \quad\Rightarrow\quad x=1,0\times10^{-2}\,mol$$

المتفاعل المحد هو المغنيزيوم لأن $3,7\times10^{-3}<10\times10^{-3}$

4 - العبارة الحرفية للتقدم بدلالة P_{H_2} :

لدينا $P_{H_2}=P-P_{atm}$ ، ولدينا قانون الغازات المثالية $P_{H_2}V=n\,RT$ ، حيث n كمية مادة ثنائي الهيدروجين في اللحظة t والذي يساوي التقدم x . وبالتالي نكتب : $(P-P_{atm})V=x\,RT$ ، مع العلم أن V هو حجم غاز الهيدروجين في اللحظة t .

العبارة هي : $$x=(P-P_{atm})V\frac{1}{RT} \qquad (1)$$

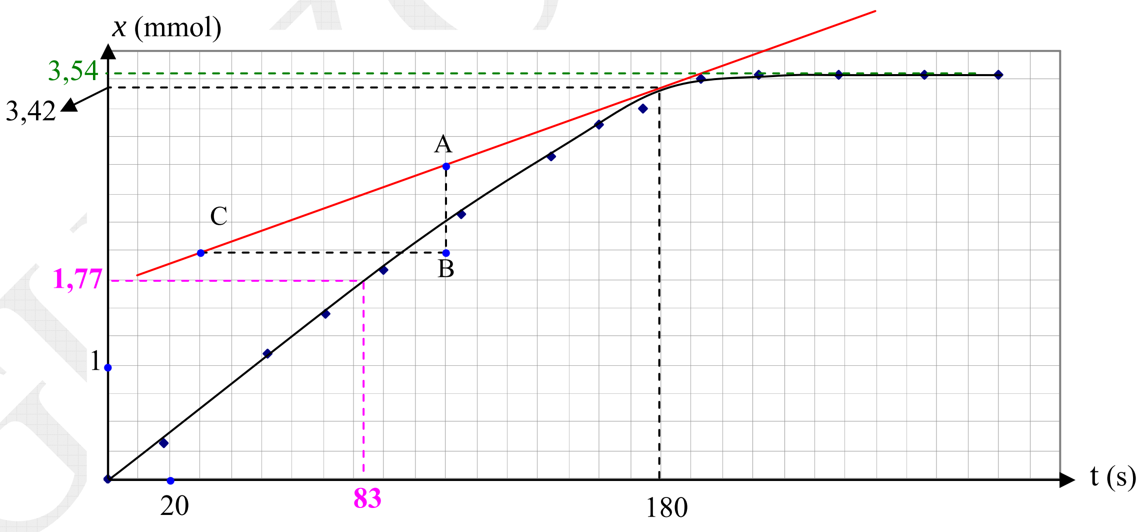
5 – ننشئ جدولا به قيم التقدم والزمن ، بالتعويض في العبارة (1) ، علما أن $V=500-200=300\text{ mL}=3,0\times10^{-4}\text{ m}^3$.

ودرجة الحرارة المطلقة $T=20+273=293°K$ وبالتالي $x=(P-P_{atm})\times1,23\times10^{-7}$

من أجل القيمة الأولى لدينا $P=P_{atm}$ ، وبالتالي $x=0$

من أجل القيمة الثانية لدينا $P-P_{atm}=2,5\times10^{3}\text{ Pa}$ ، وبالتالي $x=3,1\times10^{-4}\,mol$ ، وهكذا بالنسبة للقيم الباقية .

t (s)	0	18	52	71	90	115	144	160	174	193	212	238	266	290
$x\,(mmol)$	0	0,31	1,10	1,45	1,84	2,32	2 ,83	3,10	3,24	3,50	3,54	3,54	3,54	3,54



6 – من البيان أو من الجدول لدينا $x_{max}\approx3,54\text{ mmol}$ ، وبالتالي $\frac{x_{max}}{2}=1,77\;mmol$ ، وهذه القيمة توافق الزمن $t_{1/2}=83\text{ s}$

7 - السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t=180\text{ s}$:

$$v=\frac{1}{V}\frac{AB}{CB}=\frac{1}{0,2}\frac{0,75\times10^{-3}}{80}=4,7\times10^{-5}\,mol.L^{-1}.s^{-1}$$

8 - من البيان لدينا عند $t=180\text{ s}$ تكون $x=3,42\text{ mmol}$ ، ونعلم أن $n\,(H_2)=x$.

نحسب الحجم المولي للغازات في درجة الحرارة 293°K ، أي حجم 1 mol .

$$PV_0 = n\,RT \Rightarrow V_0 = \frac{n\,RT}{P} = \frac{1\times 8.31\times 293}{1{,}009\times 10^5} = 2413\times 10^{-5}\,m^3 = 24{,}13L$$

حجم ثنائي الهيدروجين هو V_{H_2} حيث : $n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_0}$ ، وبالتالي : $V_{H_2} = 24{,}13\times 3{,}4\times 10^{-3} = 82\times 10^{-3}\,L$

أو بطريقة أخرى : $V_{H_2} = \frac{x\,RT}{P} = \frac{3{,}42\times 10^{-3}\times 8{,}31\times 293}{1{,}009\times 10^5} \approx 82\times 10^{-6}\,m^3 = 82\,mL$

$n\,(Mg^{2+}) = x = 3{,}42$ mmol ، ويكون التركيز المولي $\left[Mg^{2+}\right] = \frac{3{,}42\times 10^{-3}}{0{,}2} = 1{,}71\times 10^{-2}\,mol.L^{-1}$

التمرين 20

ملاحظة : في البيـان المرفق مع التمرين ،لدينا على التراتيب $[I_2]$ (mmol/L) وليس mol/L .

1 - نبرّد الجزء الذي نريد معايرته من أجل إيقاف التفاعل فيه (أي إيقاف تكوّن ثنائي اليود) ، وذلك للتمكن من معايرة فقط الكمية التي تكون موجودة في لحظة التبريد .

2 – الثنائيتان هما : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ و I_2 / I^-

3 – النوع الكيميـائي المرجع هو شاردة اليود I^-

التعليل : رقم تأكسد عنصر اليود ارتفع من (-1) في I^- إلى (0) في I_2

4 – النوع الكيميـائي المؤكسد هو شاردة البيروكسوثنائي كبريتات $S_2O_8^{2-}$.

التعليل : رقم تأكسد عنصر الكبريت في $S_2O_8^{2-}$ هو x حيث : $2x - 16 = -2$ ، ومنه : $x = 7$

رقم تأكسد عنصر الكبريت في SO_4^{-2} هو x' حيث : $x' - 8 = -2$ ، ومنه : $x' = 6$ (رقم التأكسد انخفض)

5 – المعادلتان النصفيتان الإلكترونيتان هما : $S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$ معادلة الإرجـاع

$2\,I^- = I_2 + 2\,e^-$ معادلة الأكسدة

6 – كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات :

$$n\,(S_2O_8^{2-}) = n\,(K_2S_2O_8) = C_1\,V_1 = 1{,}5\times 10^{-2}\times 0{,}5 = 7{,}5\times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n\,(I^-) = n\,(KI) = C_2\,V_2 = 0{,}5\,C_2$$

7 – جدول التقدم

معادلة التفاعل	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ =	$I_{2(aq)}$ +	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الابتدائية	0	$n\,(I^-)$	$n\,(S_2O_8^{2-})$	0	0
الانتقالية	x	$n\,(I^-) - 2\,x$	$n\,(S_2O_8^{2-}) - x$	x	$2\,x$
النهائية	x_{max}	$n\,(I^-) - 2\,x_{max}$	$n\,(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	x_{max}	$2\,x_{max}$

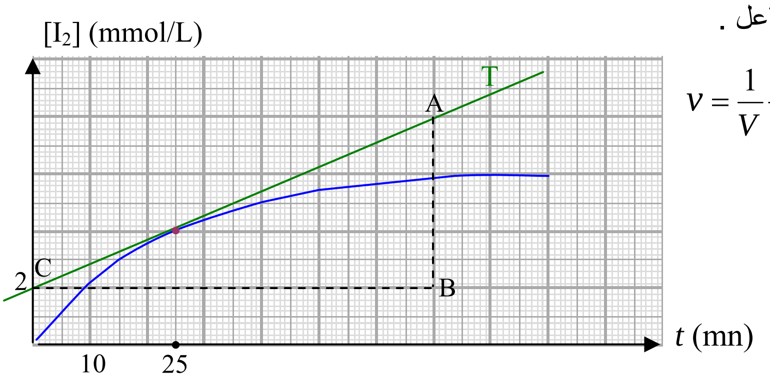
لكي نتأكد أن x يتغيّر بنفس الطريقة التي يتغيّر بها $[I_2]$ بدلالة الزمن ، نجد العلاقة بين x و $[I_2]$.

لدينا من جدول التقدم : $n(I_2) = x$ ، ومنه : $[I_2]\,V = x$ ، حيث V هو حجم المزيج وقيمته 1L ، وبالتالي $[I_2] = x$

إذن التقدم والتركيز المولي لثنائي اليود يتطوران بنفس الكيفية .

8 – نحسب ميل المماس T والذي يمثل السرعة الحجمية للتفاعل .

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{2\times 3\times 10^{-3}}{7\times 10} = 8{,}5\times 10^{-5}\,mol.L^{-1}.mn^{-1}$$



9 – من البيان نستنتج التركيز المولي النهائي لثنائي اليود ، وهو $[I_2] = 6\times 10^{-3}$ mol/L ،

ومنه كمية مـادة ثنائي اليود: $n(I_2) = [I_2]\,.\,V = 6\times 10^{-3}\times 1 = 6\times 10^{-3}$ mol

لو كان المتفاعل المحد هو $S_2O_8^{2-}$ لكنا وجدنا كمية مادة ثنائي اليود $7{,}5\times 10^{-3}$ mol ، أي عدد مولات $S_2O_8^{2-}$ التي حسبناها سابقا .

إذن المتفاعل المحد هو شوارد اليــود .

ملاحظة : في مثل هذا التحول يجب أن تكون شوارد اليود دائما بزيادة ، والسبب مذكور في الدرس ، ومع ذلك نتابع حل التمرين .

10 – زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم النهائي .

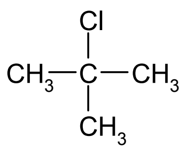
من البيان التقدم الأعظمي $x_{max} = 6\times 10^{-3}\,mol$ ومنه $\frac{x_{max}}{2} = 3\times 10^{-3}\,mol$. الزمن الموافق على البيان هو $t_{1/2} = 15mn$

11 – بما أن المتفاعل المحد هو شاردة اليود فإن $n(I^-) - 2x_{max} = 0$ ، ومنه $n(I^-) = 2\times 6\times 10^{-3} = 1{,}2\times 10^{-2}$ mol

ولدينا $n(I^-) = 0{,}5\,C_2$ ، ومنه : $C_2 = 2{,}4\times 10^{-2}$ mol/L

التمرين 21

المركب العضوي 2- كلور – 2 – ميثيل بروبان هو



. من أجل اختصار الكتابة نمثله بـ R – Cl ، حيث الجذر الألكيني R هو $-C(CH_3)_3$

نكتب المعادلة إذن : $R-Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = R-OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

1 – يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قيـاس الناقلية لأن في المزيج المتفاعل توجد الشوارد ، وهي Cl^- و H^+ ، ونعلم أن الشوارد هي المسؤولة عن الناقلية الكهربائية للمحـاليل .

2 – التركيز الكتلي لـ R – Cl هو S = 4 g/L

التركيز المولي هو التركيز الكتلي مقسوم على الكتلة المولية الجزيئية ، أي $C = \frac{S}{M}$

كمية مادة R – Cl هي : $n(R-Cl) = [R-Cl]\,.\,V = \frac{S}{M}\,.\,V = 2\times 10^{-3}\times \frac{4}{92{,}5} = 8{,}6\times 10^{-5}$ mol

الماء موجود بزيـادة ، حيث لدينا الحجم المضاف هو $80\times\frac{95}{100} = 76\,mL$. ونعلم أن الكتلة الحجمية للماء هي 1 g/mL

إذن كتلة الماء المضافة هي 76 g ، وهذا يوافق $n(H_2O)=\frac{76}{18}=4{,}22\ mol$ ، وهي كمية كبيرة بالنسبة لكمية R – Cl

3 – جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$R\text{-}Cl_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$R\text{-}OH_{(aq)}$ +	$H^+_{(aq)}$ +	$Cl^-_{(aq)}$
حالة الجملة الكيميائية	التقدم	كمية المـــادة بـ (mol)				
الحالة الابتدائية	0	$8{,}6\times10^{-5}$	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$8{,}6\times10^{-5} - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	x_{max}	$8{,}6\times10^{-5} - x_{max}$	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

4 - تُعطى الناقلية النوعية بالعلاقة $\sigma=\lambda_{Cl^-}[Cl^-]+\lambda_{H^+}[H^+]$ ، ولدينا : $[Cl^-]=\frac{n(Cl^-)}{V}$ و $[H^+]=\frac{n(H^+)}{V}$.

ومن جدول التقدم نستنتج $n(Cl^-)=n(H^+)=x(t)$ ، ومنه : $\sigma(t)=\frac{(\lambda_{Cl^-}+\lambda_{H^+})}{V}x(t)$ (1)

5 – تكون الناقلية النوعية معدومة في اللحظة $t=0$ ، لأن المزيج يكون خاليا من الشوارد (يتواجد نوعان كيميائيان جزيئيان هما R- Cl و H_2O ، مع الإشارة إلى أننا أهملنا شوارد $H^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ في الماء لأن تركيزهما حوالي 10^{-7} mol/L)

6 – في نهاية التفاعل يكون $x=x_{max}$ ، وبالتالي تكون الناقلية النوعية : $\sigma_f=\frac{(\lambda_{Cl^-}+\lambda_{H^+})}{V}x_{max}$ (2)

7 – التقدم الأعظمي يساوي كمية مادة 2 – كلور-2- ميثيل بروبان ، أي $x_{max}=8{,}6\times10^{-5}\ mol$

8 – بتقسيم العلاقتين (1) و (2) طرفا لطرف نجد $\frac{\sigma_f}{\sigma(t)}=\frac{x_{max}}{x(t)}$ ، ومنه $x(t)=x_{max}\frac{\sigma(t)}{\sigma_f}$ (3)

9 - نستعمل العلاقة (3) لحساب التقدم في كل لحظة ، مع العلم أن $\sigma_f=298{,}1\ \mu S.cm^{-1}$ (من الجدول) .

من أجل كل لحظة نقسم $\sigma(t)$ على σ_f ونضرب الناتج في x_{max} ، مع ترك الناقليتين النوعيتين بنفس الوحدة .

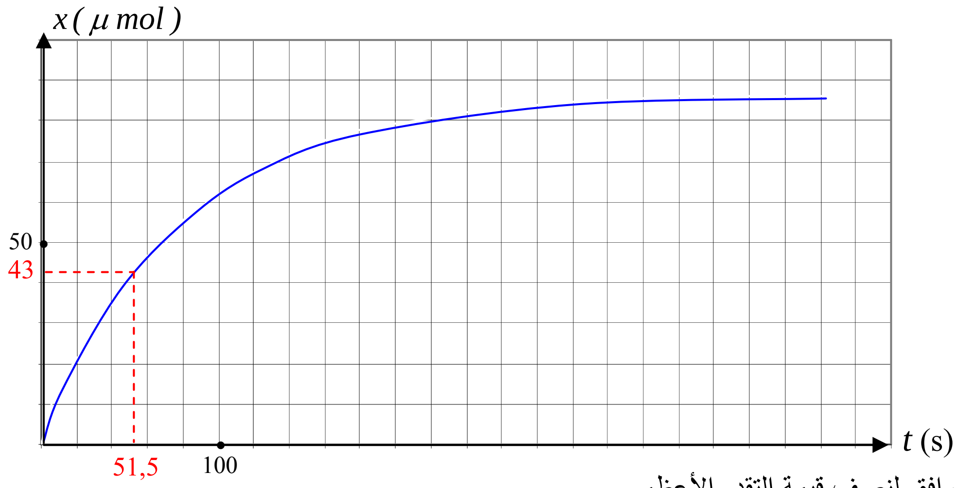
t (s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$x(t)(\mu mol)$	0	15,2	21,5	28,6	34,9	41,2	46,6	49,3	55,5	59,1
t (s)	100	110	120	140	160	190	220	240	285	315
$x(t)(\mu mol)$	61,8	65,4	67,2	71,6	75,2	78,8	80,6	82,4	84,2	85,1
t (s)	365	375	380	450						
$x(t)(\mu mol)$	86,0	86,0	86,0	86,0						

10 - تمثيل التقدم بدلالة الزمن :

على محور التراتيب غيّرت السلم

بـ: $1\ cm \rightarrow 10\ \mu\ mol$

للتذكير : $(1\mu\ mol = 10^{-6}\ mol)$



11 – زمن نصف التفاعل هو الزمن الموافق لنصف قيمة التقدم الأعظمي .

لدينا التقدم الأعظمي $x_{max} = 86\ \mu\ mol$ ، ومنه $\frac{x_{max}}{2} = 43\mu\ mol$. الزمن الموافق على البيان $t_{1/2} \approx 51{,}5\ s$

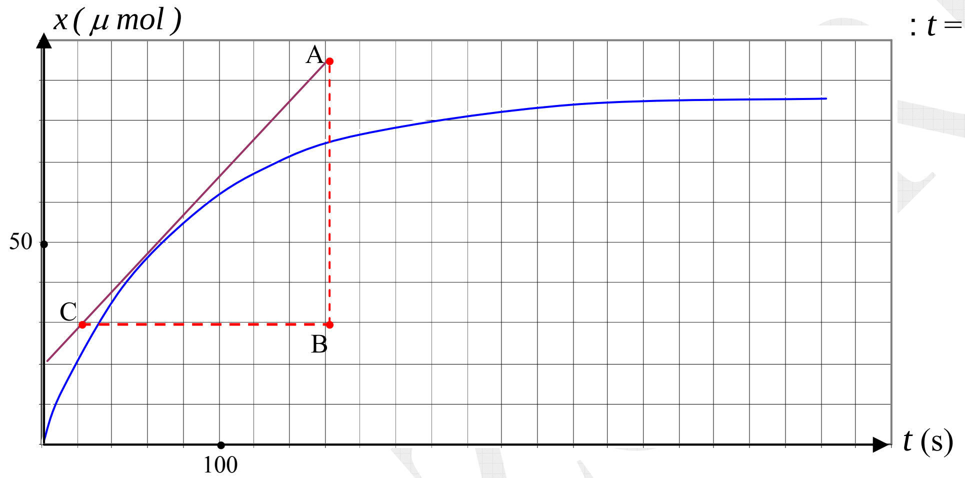
– 12

السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 60\ s$:

$$v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{AB}{CB}$$

$$v = \frac{1}{82\times10^{-3}}\frac{66\times10^{-6}}{140}$$

$$v = 5{,}7\times10^{-6}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

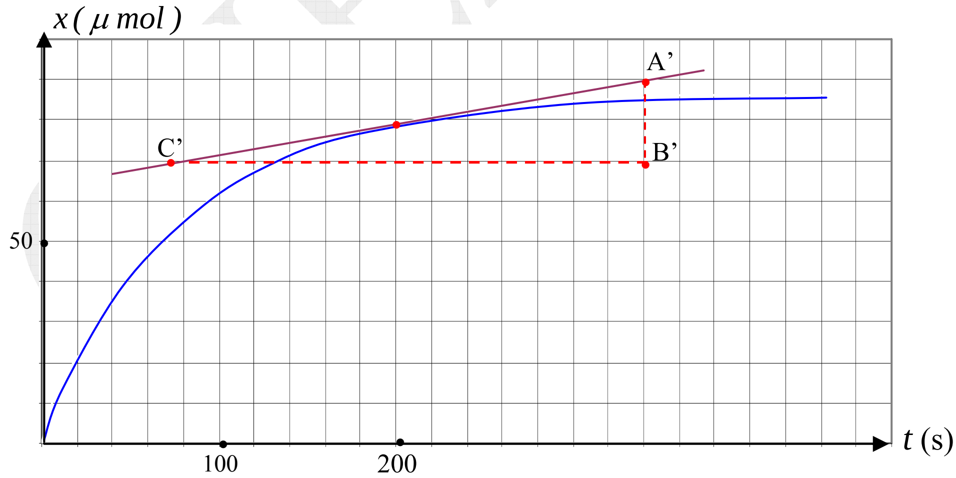


السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t' = 200\ s$:

$$v' = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V}\frac{A'B'}{C'B'}$$

$$v' = \frac{1}{82\times10^{-3}}\frac{20\times10^{-6}}{270}$$

$$v' = 9{,}0\times10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$



13 - السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 200\ s$ أصغر من السرعة في اللحظة $t' = 60\ s$. تناقص السرعة سببه تناقص تراكيز المتفاعلات خلال الزمن .

الذي يوضح ذلك بيانيا هو تناقص ميل المماس كلما زاد الزمن ، إلى أن يصبح هذا الميل معدوما عندما يصبح المماس أفقيا .

التمرين 22

معادلة التحوّل الكيميـائي : $3\ HNO_{2\ (aq)} \ = \ 2\ NO_{(g)} + H_3O^{+}_{(aq)} + NO_3^{-}{}_{(aq)}$

1 – جدول التقدم (أسفل الصفحة)

لدينا في اللحظة t كمية مادة حمض الأزوتيد هي : $n(HNO_2) = n_0\ (HNO_2) - 3x$ ، ومنه التركيز

المولي هو : $[HNO_2] = \dfrac{n(HNO_2)}{V} = \dfrac{n_0(HNO_2)}{V} - \dfrac{3x}{V}$

$$[HNO_2] = C_0 - \frac{3x}{V} \qquad (1)$$

أما كمية مادة شاردة النترات (NO_3^-) فهي : $n(NO_3^-) = x$ ، ومنه التركيز المولي لهذه الشاردة :

$$[NO_3^-] = \frac{x}{V} \qquad (2)$$

حالة الجملة	التقدم	$3\ HNO_{2\ (aq)}$ =	$NO_{(g)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ +	$NO_3^-{}_{(aq)}$
معادلة التفاعل					
		كمية المـــادة بـ (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n_0\ (HNO_2)$	0	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_0\ (HNO_2) - 3\ x$	x	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0\ (HNO_2) - 3\ x_{max}$	x_{max}	x_{max}	x_{max}

2 – السرعة الحجمية للتفاعل هي مفهوم له علاقة مباشرة مع الزمن ، وتتمثّل في مشتق التقدّم بالنسبة للزمن في وحدة الحجم .

أي : $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$

• بالنسبة للمنحني f (t) ، فهو يمثّل اختفاء حمض الأزوتيد HNO_2 خلال الزمن . نرمز لسرعة الاختفاء بـ v_d ، ونكتب :

$v_d = -\dfrac{d[HNO_2]}{dt}$ ، وباستعمال العلاقة (1) تصبح السرعة : $v_d = -\dfrac{dC_0}{dt} + \dfrac{3}{V}\dfrac{dx}{dt} = \dfrac{3}{V}\dfrac{dx}{dt}$ (مشتق عدد ثابت يساوي 0)

وبالتالي نكتب $v_d = 3v_x$ ، حيث v_x هي السرعة الحجمية للتفاعل ، ومنه $v_x = \dfrac{v_d}{3}$ (3)

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان f (t) .

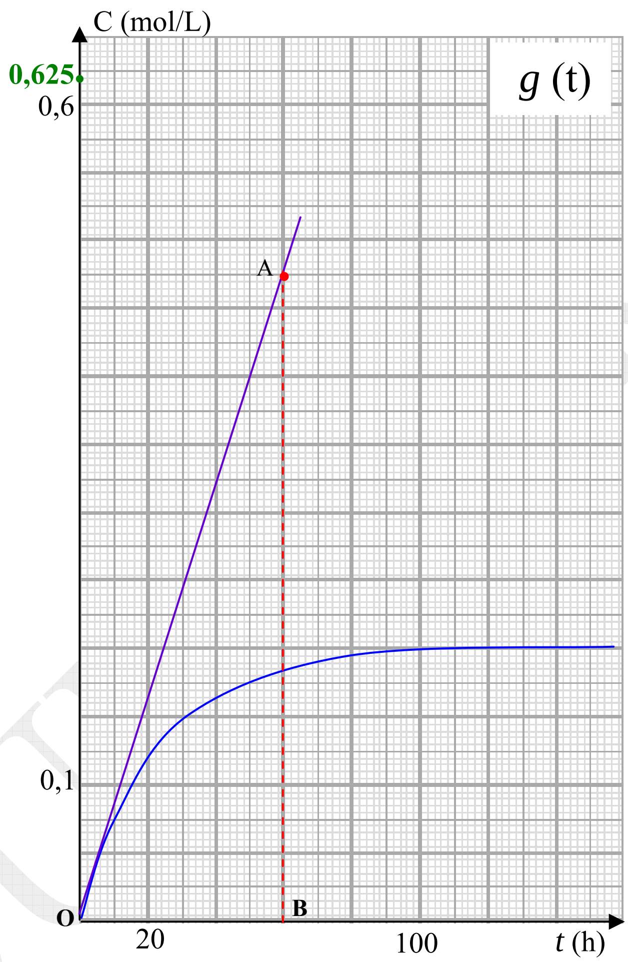
• بالنسبة للمنحني g (t) ، فهو يمثل تشكل شاردة النترات خلال الزمن . نرمز لسرعة التشكل بـ v_a ، ونكتب :

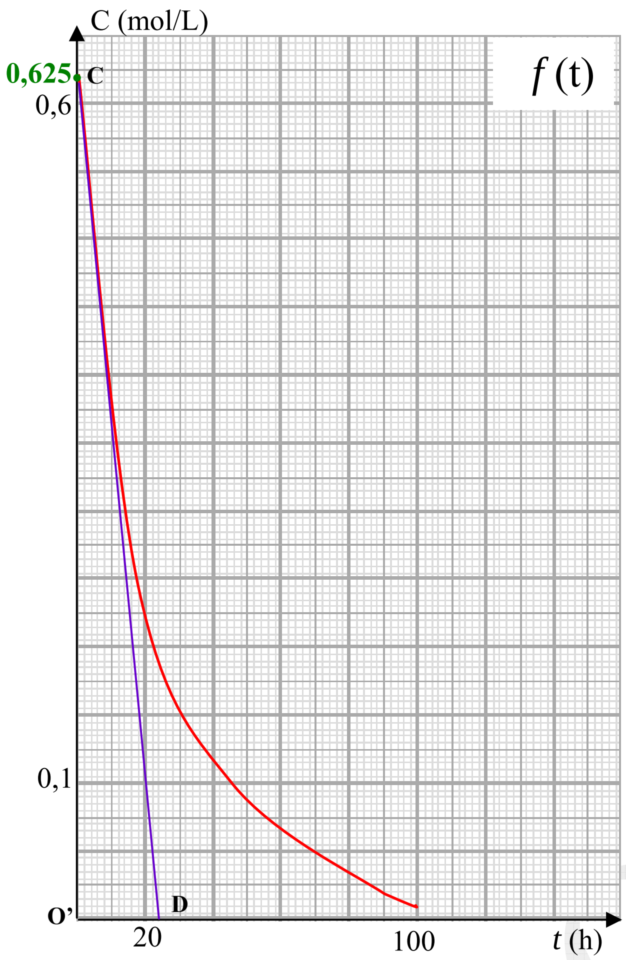
$v_a = \dfrac{d[NO_3^-]}{dt}$ ، وباستعمال العلاقة (2) تصبح السرعة : $v_a = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$

وبالتالي نكتب $v_x = v_a$ (4)

إذن يمكن معرفة السرعة الحجمية للتفاعل من البيان g (t) .

3 - السرعة الحجمية الإبتدائية للتفاعل (v_0) : نحسبها بيانيا في اللحظة $t = 0$ إما من البيان $f(t)$ أو $g(t)$





من البيان (t) g :

سرعة ظهور شاردة النترات هي :

$$v_a = \frac{d\left[NO_3^-\right]}{dt} = \frac{AB}{OB} = \frac{9{,}6 \times 0{,}05}{60} = 8{,}0 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$$

باستعمال العلاقة (4) نجد السرعة الحجمية للتفاعل $v_0 = v_x = 8{,}0 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$

من البيان (t) *f* :

سرعة اختفاء حمض الأزوتيد هي :

$$v_a = -\frac{d\left[HNO_2\right]}{dt} = -(-\frac{O'C}{O'D}) = +\frac{0{,}625}{25} = 2{,}5 \times 10^{-2}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$$

باستعمال العلاقة (3) نجد السرعة الحجمية للتفاعل $v_0 = v_x = \frac{2{,}5 \times 10^{-2}}{3} = 8{,}3 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$

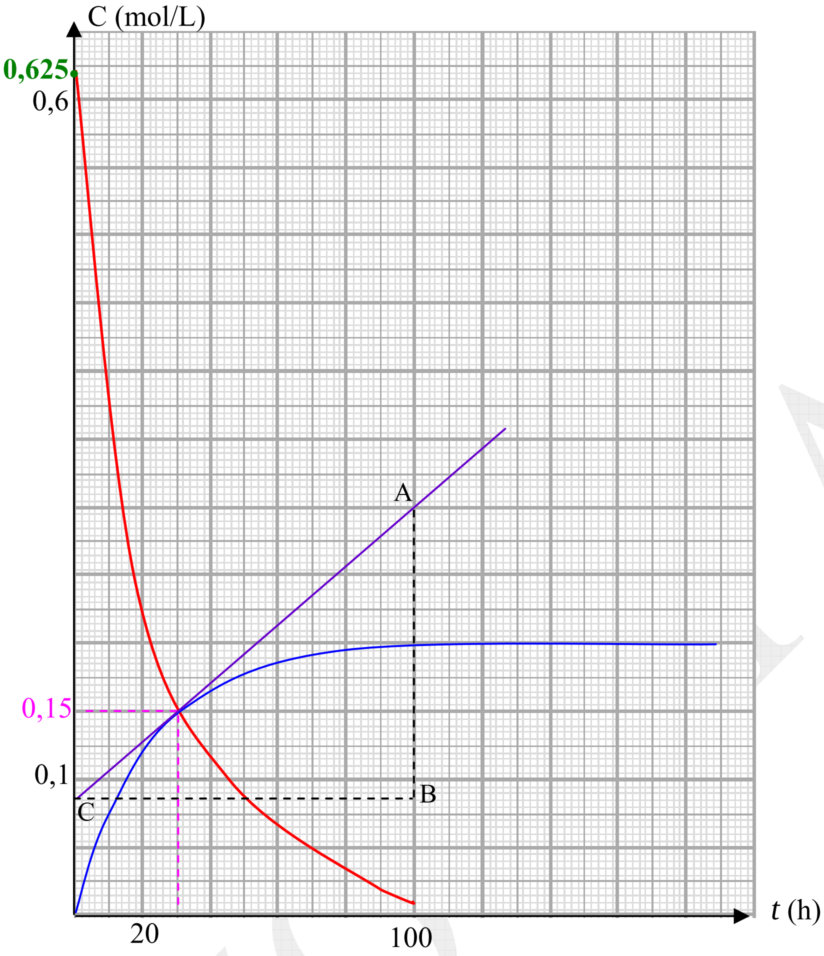
السرعتان متساويتان في حدود أخطاء التمثيل البياني .

4 - نقطة تقاطع البيانين توافق : $[HNO_2] = [NO_3^-] = 0{,}15\ mol.L^{-1}$

ومن معادلة التحول نستنتج : $[H_3O^+] = 0{,}15\ mol.L^{-1}$ و $[NO] = 2 \times 0{,}15 = 0{,}3\ mol.L^{-1}$

حجم المزيج غير معروف .

السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة t_1 : $v'_x = v'_a = \frac{AB}{CB} = \frac{4,3 \times 0,05}{100} = 2,1 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}.h^{-1}$



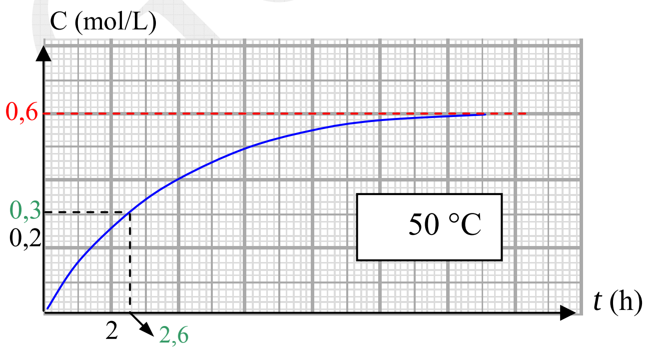
5 - السرعة تتناقص ، والعامل الحركي هو التركيز المولي لحمض الأزوتيد .

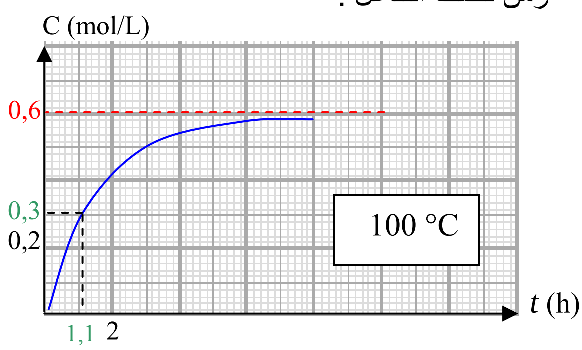
6 – نعتبر التحول قد انتهى في اللحظة $t = 100$ h ، وعندها تنعدم السرعة الحجمية للتفاعل .

التمرين 23

معادلة التحول : A + B = C + D

1 – زمن نصف التفاعل :





C : معناه التركيز المولي للفرد الكيميائي C الذي ينتج في التحوّل الكيميائي .

A	+	B	=	C	+	D
n_A				0		
$n_A - x$				x		

لدينا في اللحظة t : $x=[C].V$ ، فمن أجل قيمتين لـ x ، x_1 و x_2 نكتب : $x_1=[C_1]V$ ، $x_2=[C_2]V$

فإذا كان $x_2=\frac{x_1}{2}$ ، فإن كذلك بتقسيم العلاقتين طرفا لطرف يكون $[C_2]=\frac{[C_1]}{2}$.

إذن لكي نحسب زمن نصف التفاعل يكفي أن نقسم التركيز الأعظمي للنوع الكيميائي C على 2 ونستنتج $t_{1/2}$ من بيان التركيز .

2 – كلما كان زمن نصف التفاعل أقل تكون سرعة التفاعل عند $t = 0$ أكبر ، أي أن كلما كانت درجة حرارة المزيج أكبر كلما كان التحول أسرع . (درجة الحرارة عامل حركي)

التمرين 24

1 - أ) سبب تحول اللون البنفسجي لعديم اللون هو تفاعل شاردة البرمنغنات وتحولها لشاردة المنغنيز Mn^{2+} عديمة اللون . **أما سبب زوال اللون** ، فيجب أن نبيّن أن شاردة البرمنغنات هي المتفاعل المحدّ .

كمية مادة البرمنغنات :

$n(MnO_4^-) = [MnO_4^-]\,V_1 = 0,2 \times 0,2 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-5}$ mol ، حيث V_1 هو حجم برمنغنات البوتاسيوم .

$1\ cm^3 = 1mL = 10^{-3}\ L$

كمية مادة حمض الأكساليك :

$n(H_2C_2O_4) = [H_2C_2O_4]\,V_2 = 0,2 \times 0,005 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol ، حيث V_2 هو حجم حمض الأوكساليك .

معادلة التحوّل الكيميائي هي :

$$2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+{}_{(aq)} + 5\,H_2C_2O_4{}_{(aq)} = 2\,Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10\,CO_{2\,(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

المتفاعلان	$2\,MnO_4^-{}_{(aq)}$ +	$5\,H_2C_2O_4{}_{(aq)}$
$t=0$	$4,0 \times 10^{-5}$	10^{-3}
t	$4\times10^{-5}-2x$	$10^{-3}-5x$

$$4\times10^{-5}-2x=0 \Rightarrow x=2\times10^{-5}\,mol$$

$$10^{-3}-5x=0 \Rightarrow x=2\times10^{-4}\,mol$$

إذن المتفاعل المحد هو برمنغنات البوتاسيوم (أصغر قيمة للتقدم)

ونستنتج من هذا أن الكمية المضافة (0,2 mL) تختفي كلها عند إضافتها .

ب) السرعة الحجمية الوسطية (المتوسطة) المقصودة هي : $v=\frac{1}{V}\frac{\Delta x}{\Delta t}$ (1)

لدينا $n\ (MnO_4^-)=4\times10^{-5}-2x=0$ ، يمكن أن نكتب $\frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t}=0-2\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ، وبالتالي

$$\frac{\Delta x}{\Delta t}=-\frac{1}{2}\frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t} \quad (2)$$

بتقسيم طرفي المعادلة (2) على V (حجم المزيج) نكتب : $\frac{1}{V}\times\frac{\Delta x}{\Delta t}=-\frac{1}{2V}\frac{\Delta n(MnO_4^-)}{\Delta t}$ ، ومنه السرعة الحجمية المتوسطة

$$v=-\frac{1}{2\times 0,2}\left(\frac{0-4\times 10^{-5}}{45-0}\right)=2,2\times 10^{-6}\,mol.L^{-1}s^{-1}$$ (أهملنا 2 mL أمام 200 mL)

2 – بعد زوال اللون البنفسجي وجدنا $x=2\times 10^{-5}\,mol$ وهي نفسها التقدم الأعظمي ، حينئذ تكون كمية مادة حمض الأكساليك الباقية في المزيج : $n(H_2C_2O_4)=10^{-3}-5x=10^{-3}-5\times 2\times 10^{-5}=9,0\times 10^{-4}\,mol$ ، أما التركيز المولي للحمض هو :

$$[H_2C_2O_4]=\frac{9\times 10^{-4}}{0,2}=4,5\times 10^{-3}\,mol/L$$

3 - أ) $$v'=-\frac{1}{2\times 0,2}\left(\frac{0-4\times 10^{-5}}{28-0}\right)=3,57\times 10^{-6}\,mol.L^{-1}s^{-1}$$

وجدنا السرعة الثانية أكبر من الأولى .

في التجربة الأولى نلاحظ أن الكمية 0,2 mL من البرمنغنات نفذت في المدة 45 s ، أما في التجربة الثانية نلاحظ أن نفس الكمية نفذت في مدة أقل (28 s) . وكأننا أضفنا 0,4 mL من البرمنغنات جملة واحدة والسرعة شرعت في التزايد ، وهذا غير منطقي في تفاعل عادي ، لأن تناقص التركيز يؤدّي إلى تناقص السرعة ، لكن في هذا التحول حدث ما يلي : في التجربة الثانية (الإضافة الثانية) كانت هناك كمية من شوارد المنغنيز Mn^{2+} الناتجة عن الإضافة الأولى ، وهذه الشوارد كانت سببا في تحفيز التفاعل (التحفيز الذاتي في هذه الحالة) . وهذا ما جعل السرعة في التجربة الثانية أكبر من السرعة في التجربة الأولى .

4 – في هذه الحالة (أي التجربة الثانية) يتدخّل عاملان حركيان هما التحفيز ودرجة الحرارة ، لهذا تكون السرعة أكبر ولا يدوم التحول إلا ثانية واحدة .

التمرين 25

معادلة التحلل : $2\,H_2O_{2\,(l)} = 2\,H_2O_{\,(l)} + O_{2\,(g)}$

1 – دون الوسيط يكون التفاعل بطيئا ، وخاصة في درجة حرارة منخفضة .

2 – في هذا التحوّل لدينا وساطة متجانسة ، أي أن الوسيط والمتفاعلات من نفس الحالة الفيزيائية (سوائل) .

للعلم فقط أن في حالة الوساطة المتجانسة يظهر الناتج في جميع أنحاء البيشر ، أما في الوساطة غير المتجانسة يظهر الناتج بجوار الوسيط .

يمكن تحفيز هذا التفاعل بواسطة سلك من البلاتين (وساطة غير متجانسة) بحيث نلاحظ انطلاق غاز الأكسجين بجوار السلك فقط .



المرحلة 3



المرحلة 4

3 – الشيء الذي يوضّح أن الوسيط قد شارك في التفاعل هو صورة المرحلة (3) - اللون البنّي والفوران

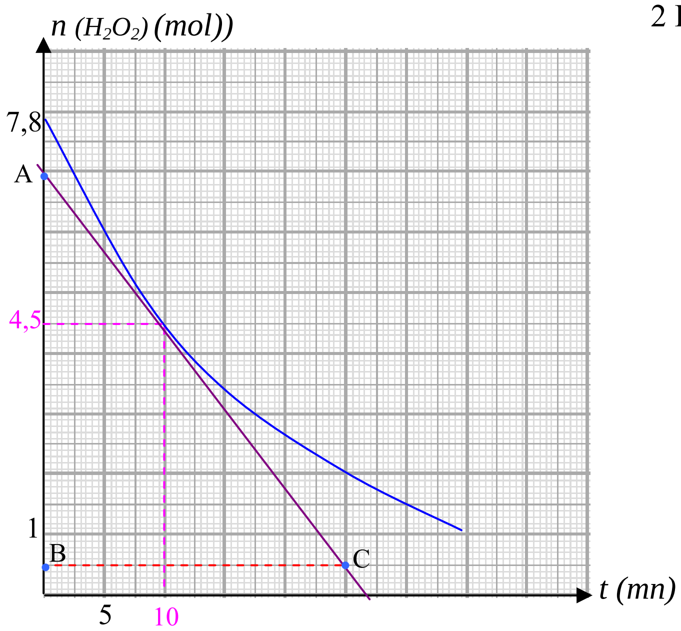
الفوران : انطلاق ثنـائي الأكسجين

اللون البني: ناتج عن المركبات المعقدة التي يمر بها الوسيط وهو يسرّع في التفاعل ، حيث أنه يغيّر آلية (ميكانيزم) التفاعل .

4 – المعلومة المتعلّقة بالوسيط التي تبرزها الصورة نرصدها في صورة المرحلة 4 ، بحيث أن هذا اللون الأصفر الصدئي هو لون شوارد الحديد الثلاثية . يدلّ هذا على أن الوسيط أنهى مهمته وعاد إلى لونه الطبيعي (الأصلي) .

التمرين 26

معادلة التحوّل الكيميــائي : $2\,H_2O_{2\,(aq)} \;=\; 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$



1 - أ) من البيان نستنتج كمية مادة الماء الأكسوجيني الموافقة

لـ $t = 10$ mn ، $n\,(H_2O_2) = 4{,}5$ mol

ب) من أجل ذلك ننشئ جدول التقدم

المعادلة	$2\,H_2O_{2\,(aq)} \;=\; 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$		
$t = 0$	$n_0\,(H_2O_2)$	بزيادة	0
t	$n_0(H_2O_2) - 2x$	بزيادة	x

في اللحظة $t = 10$ mn تكون كمية مـادة الماء الأكسوجيني:

$$n(H_2O_2) = 7{,}8 - 2x = 4{,}5$$

وبالتالي $x = 1{,}65\ mol$ ، ومنه كمية مادة ثنائي الأكسوجين هي :

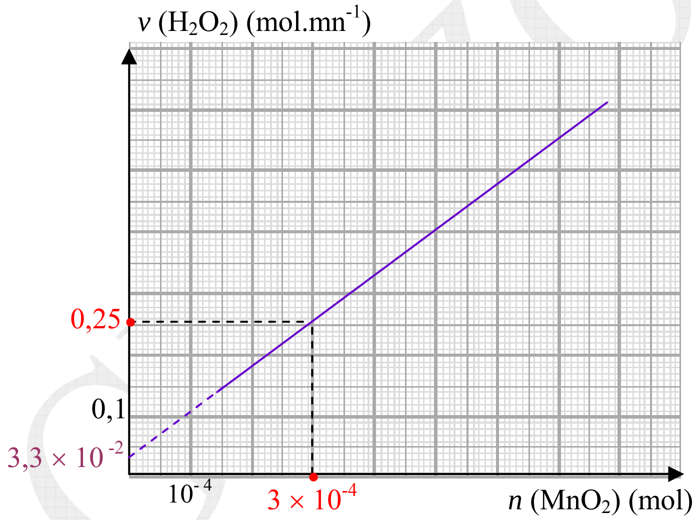
$n\,(O_2) = 1{,}65$ mol . الماء موجود بكثرة لأن الماء الأكسوجيني في هذه الحالة عبارة عن محلول مائي ($H_2O_{2\,(aq)}$) أي الماء موجود قبل التفاعل . ومنه التركيب المولي للمزيج : $n\,(H_2O_2) = 4{,}5$ mol ، $n\,(O_2) = 1{,}65$ mol

جـ) سرعة اختفاء المــاء الأكسوجيني :

$$v = -\frac{d\,n(H_2O_2)}{dt} = -(-\frac{AB}{BC}) = \frac{6{,}3}{25} = 2{,}5\times10^{-1}\,mol.mn^{-1}$$

2 - أ) نقطة تقاطع بيـان سرعة اختفـاء الماء الأكسوجيني مع محور التراتيب هي السرعة في غيـاب الوسيط .

$$v = 3{,}3\times10^{-2}\,mol.mn^{-1}$$



ب) لإيجاد كمية مادة الوسيط المستعملة في السؤال 1- ،

نستعمل بيان السرعة ونأخذ القيمة الموافقة لـ $v = 0{,}25$ mol.mn^{-1}

وهي : $n\,(MnO_2) = 3 \times 10^{-4}$ mol

جـ) كلما استعملنا كمية أكبر من الوسيط نحصل على سرعة أكبر

عند اللحظة $t = 0$.

التمرين 27

معــادلة التحوّل : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} \;=\; 2\,SO_4^{2-} + I_{2\,(aq)}$

1 - السرعة الحجمية للتفاعل هي مفهوم له علاقة مباشرة مع الزمن ، وتتمثّل في مشتق التقدّم بالنسبة للزمن في وحدة الحجم .

أي : $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$ ، ولكي نعبّر عنها بدلالة $\left[S_2O_8^{2-}\right]$ ننشئ جزءا من جدول التقدّم :

معادلة التفاعل	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} = 2\,SO_4^{2-} + I_{2\,(aq)}$	
t = 0	$n_0\,(S_2O_8^{2-})$	
t	$n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x$	

لدينا كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ في اللحظة t هي : $n\left(S_2O_8^{2-}\right) = n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x$ ، ومنه : $\left[S_2O_8^{2-}\right] = \dfrac{n_0\,(S_2O_8^{2-}) - x}{V}$

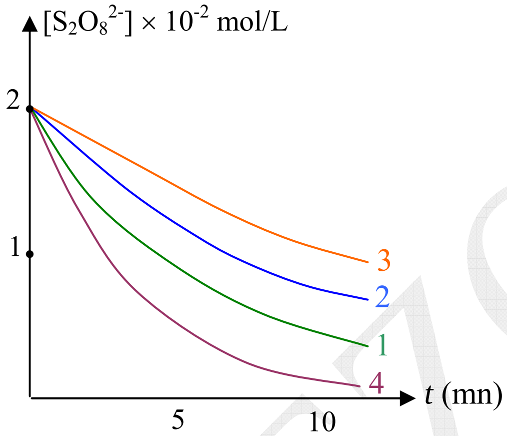
باشتقاق طرفي هذه المعادلة بالنسبة للزمن : $\dfrac{d\left[S_2O_8^{2-}\right]}{dt} = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{d\,n_0(S_2O_8^{2-})}{dt} - \dfrac{dx}{dt}\right) = -\dfrac{1}{V}\,\dfrac{dx}{dt}$

(مشتق عدد ثابت = 0)

وبالتالي سرعة التفاعل بدلالة تركيز شاردة البروكسوثنائي كبريتات هي : $v = -\dfrac{d\left[S_2O_8^{2-}\right]}{dt}$

2 - **ملاحظة خاصة بالمعطيات** : في التجارب الأربعة استعملنا الوسيط فقط في التجربة الرابعة ، إجلاء للغموض في نص التمرين الذي يوحي أن كل التجارب أُستُعمل فيها الوسيط ، مع الإشـــارة إلى أن شوارد الحديد الثنائية كافية لتحفيز هذا التفاعل .

المقصود في السؤال تعيين التركيز المولي عند اللحظة $t = 0$ لشوارد $S_2O_8^{2-}$ ،
وهذا التركيز هو الموجود على البيان $[S_2O_8^{2-}] = 2 \times 10^{-2}$ mol/L .



-3

سرعة اختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$ تتزايد عند $t = 0$ من التجربة **3** إلى **2** إلى **1**
لأن درجة الحرارة في هذه التجارب تتزايد من 15°C إلى 23°C إلى 32°C
التجربة 4 أجريت في نفس درجة حرارة التجربة 1 ، لكن بوجود وسيط ، إذن في
هذه التجربة تكون أكبر سرعة لإختفاء شوارد $S_2O_8^{2-}$.

4 - العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب هي :

التجربة **1** : درجة الحرارة

التجربة **2** : درجة الحرارة

التجربة **3** : درجة الحرارة

التجربة **4** : درجة الحرارة + الوسيط (شوارد Fe^{2+}) .

5 – نلاحظ على البيان أن كمية المادة المختفية من شوارد $S_2O_8^{2-}$ تكون معتبرة في مدة قصيرة إذا ما قورنت بالمدة اللازمة لإجراء المعايرة ، لهذا يجب إيقاف التفاعل للتمكن من المعايرة ، وذلك بوضع العيّنة المعايَرة في ماء الثلج .

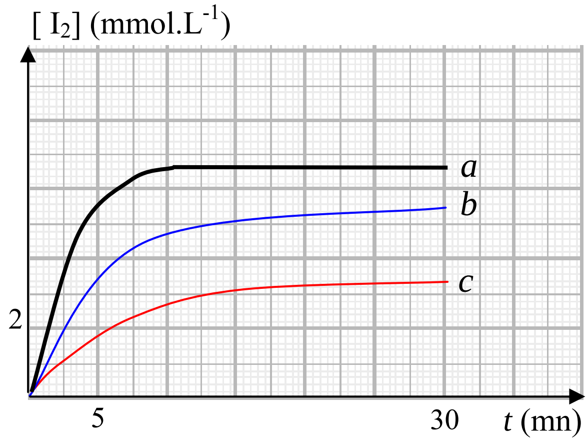
(لهذا يجب أن نعرّف السرعة والبطء في التفاعلات بنسْبها إلى المدة المستغرقة في تقنية المتابعة)

التمرين 28

ملاحظة : هذا التمرين موجود على الطبعة الأولى للكتاب المدرسي ، وقد أستبدل بتمرين آخر حلّه موجود على الملحق

معادلة التحوّل الكيميـــائي: $H_2O_{2\,(l)} + 2\,H^+{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + I_{2\,(aq)}$

1 – أ)



	محلول H_2SO_4 1 mol.L^{-1}	محلول KI 0,1 mol.L^{-1} الحجم V_2	H_2O_2 0,1 mol.L^{-1} الحجم V_1	H_2O
الخليط *a* 30 mL	10 mL	18 mL	2 mL	0
الخليط *b* 40 mL	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
الخليط *c* 30 mL	10 mL	10 mL	1 mL	9 mL

المقصود بالتركيز المولي الابتدائي هو التركيز المولي في المزيج في اللحظة $t = 0$. من أجل حسابه ، نحسب أولا عدد المولات في كل محلول ثم نقسم على حجم المزيج (الخليط) .

الخليط (a) :

التركيز المولي $[H_2O_2]_0$: لدينا : $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \times V_1 = 0,1 \times 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4}$ mol ، أما التركيز المولي

الإبتدائي فهو : $[H_2O_2]_0 = \dfrac{n(H_2O_2)}{\Sigma V} = \dfrac{2\times10^{-4}}{30\times10^{-3}} = 6,7\times10^{-3}\, mol.L^{-1}$

التركيز المولي $[I^-]_0 = [KI]_0$: لدينا : $n(I^-) = [I^-] \times V_2 = 0,1 \times 18 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-3}$ mol ، أما التركيز المولي

الإبتدائي فهو : $[I^-]_0 = \dfrac{n(I^-)}{\Sigma V} = \dfrac{1,8\times10^{-3}}{30\times10^{-3}} = 6,0\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

الخليط (b) :

التركيز المولي $[H_2O_2]_0$: لدينا : $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \times V_1 = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol ، أما التركيز المولي

الإبتدائي فهو : $[H_2O_2]_0 = \dfrac{n(H_2O_2)}{\Sigma V} = \dfrac{10^{-3}}{40\times10^{-3}} = 2,5\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

التركيز المولي $[I^-]_0$: لدينا : $n(I^-) = [I^-] \times V_2 = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol ، أما التركيز المولي الإبتدائي

فهو : $[I^-]_0 = \dfrac{n(I^-)}{\Sigma V} = \dfrac{10^{-3}}{40\times10^{-3}} = 2,5\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

الخليط (c) :

التركيز المولي $[H_2O_2]_0$: لدينا : $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \times V_1 = 0,1 \times 1 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol ، أما التركيز المولي

الإبتدائي فهو : $[H_2O_2]_0 = \dfrac{n(H_2O_2)}{\Sigma V} = \dfrac{10^{-4}}{30\times10^{-3}} = 3,3\times10^{-3}\, mol.L^{-1}$

التركيز المولي $[I^-]_0$: لدينا : $n(I^-) = [I^-] \times V_2 = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol ، أما التركيز المولي الابتدائي

فهو $[I^-]_0 = \dfrac{n(I^-)}{\Sigma V} = \dfrac{10^{-3}}{30\times10^{-3}} = 3,3\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

ب) المتفاعل المحدّ في كل خليط :

	$H_2O_{2\,(l)}$	+ $2\,H^+_{(aq)}$ +	$2\,I^-_{(aq)}$ =	$2\,H_2O_{(l)}$ +	$I_{2\,(aq)}$
$t = 0$	$n\,(H_2O_2)$	$n\,(H^+)$	$n\,(I^-)$		0
t	$n\,(H_2O_2) - x$	$n\,(H^+) - 2x$	$n\,(I^-) - 2x$		x

كمية مادة كل متفاعل في كل خليط :

$n\,(H^+) = 2\,n\,(H_2SO_4) = 2 \times 1 \times 10 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2}$ mol

$n\,(I^-)$ (mol)	$n\,(H^+)$ (mol)	$n\,(H_2O_2)$ (mol)	الخليط
18×10^{-4}	2×10^{-2}	2×10^{-4}	a
10^{-3}	2×10^{-2}	10^{-3}	b
10^{-3}	2×10^{-2}	10^{-4}	c

لكي نعيّن المتفاعل المحد في كل خليط ، نعدم كمية مادة كل متفاعل في اللحظة t ، وتكون أصغر قيمة لـ x موافقة للمتفاعل المحدّ .

الخليط a :

$$\begin{cases} 2\times10^{-4} - x = 0 \Rightarrow x = 2{,}0\times10^{-4}\,mol \\ 18\times10^{-4} - 2x = 0 \Rightarrow x = 9{,}0\times10^{-4}\,mol \\ 2\times10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 1{,}0\times10^{-2}\,mol \end{cases}$$

⇐ المتفاعل المحدّ هو H_2O_2

الخليط b :

$$\begin{cases} 10^{-3} - x = 0 \Rightarrow x = 10^{-3}\,mol \\ 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 5{,}0\times10^{-4}\,mol \\ 2\times10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 10^{-2}\,mol \end{cases}$$

⇐ المتفاعل المحدّ هو I^-

الخليط c :

$$\begin{cases} 10^{-4} - x = 0 \Rightarrow x = 10^{-4}\,mol \\ 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 5{,}0\times10^{-4}\,mol \\ 2\times10^{-2} - 2x = 0 \Rightarrow x = 10^{-2}\,mol \end{cases}$$

⇐ المتفاعل المحدّ هو H_2O_2

2 – التركيز المولي النهائي لثنائي اليود في كل خليط : نعلم أن $n\,(I_2) = x$. إذن من أجل كل خليط نقسم قيمة x على حجم المزيج .

الخليط a : $[I_2]_f = \dfrac{2\times10^{-4}}{30\times10^{-3}} = 6{,}7\times10^{-3}\,mol.L^{-1}$ ، أو من البيان

الخليط b : $[I_2]_f = \dfrac{5\times10^{-4}}{40\times10^{-3}} = 12{,}5\times10^{-3}\,mol.L^{-1}$ ، البيان لا يوافق

الخليط c : $[I_2]_f = \dfrac{10^{-4}}{30\times10^{-3}} = 3{,}3\times10^{-3}\,mol.L^{-1}$ ، أو من البيـان

3 – نفس القيم نجدها عند اللحظة t = 30 mn ، لأن سرعة تشكل ثنائي اليود تكون معدومة عند هذه اللحظة (المماس أفقي) .